



**Jeannette Pereira de
Sousa Ferreira**

Extracção de Hemiceluloses com Líquidos Iónicos



**Jeannette Pereira de
Sousa Ferreira**

Extracção de Hemiceluloses com Líquidos Iónicos

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Dr. João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Professor Dr. Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

À memória da minha avó...
Aos meus pais, ao meu irmão e ao Pedro...

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos de Pascoal Neto

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Dmitry V. Evtugin

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Mara Guadalupe Freire Martins

Estagiária de Pós-Doutoramento no Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Universidade Nova de Lisboa

agradecimentos

Este trabalho foi realizado com a colaboração de várias pessoas, a quem quero agradecer.

Aos meus orientadores, ao Professor Doutor João Coutinho e ao Professor Doutor Dmitry Evtyugin, por todo o apoio, disponibilidade, e orientação que me deram ao longo de todo este trabalho. Obrigada por me transmitirem tantos conhecimentos, que me ajudaram a crescer a nível profissional.

À Mara Martins, por toda a ajuda, incentivo, empenho, disponibilidade, e acompanhamento prestados desde o início deste trabalho. Obrigada por ouvires os meus desabafos, quando as coisas não corriam bem! Obrigada pela tua amizade e simpatia, e por seres a pessoa que és!

A todas as pessoas do grupo Path e mini-Path, por me receberem tão bem e pela ajuda que me deram em alguns momentos, durante a realização deste trabalho. Vocês são uma equipa de trabalho fantástica!

À Mestre Celeste Azevedo, pela paciência que teve em tratar de todas as minhas amostras de FTIR.

À Sónia Prozil e à Joana Mendes por toda a ajuda e disponibilidade que me deram ao longo deste trabalho. Obrigada pela vossa amizade e pelos bons momentos passados no laboratório.

À Eng.^a Ana Caço pela ajuda prestada no laboratório e pela boa disposição.

À Andreia Figueiredo e à Vânia Dias, pela vossa preciosa ajuda e amizade.

À Ana Granja e à Marlene Marques, pela vossa amizade, ao longo deste percurso académico.

À família Loureiro, em especial à D. Branca, pelo grande apoio e incentivo que sempre me deu desde o primeiro momento.

Aos meus tios Ana e Pedro pela grande ajuda que me deram durante este percurso final.

Aos meus pais, por acreditarem em mim, por me apoiarem sempre e nunca me deixarem desistir! Em especial quero agradecer à minha mãe, por todos os conselhos que me fizeram crescer e chegar até aqui.

Ao Pedro, sem ti nunca teria conseguido alcançar esta etapa da minha vida! Obrigada por estares presente em todos os momentos, por acreditares em mim sempre, obrigada pelo teu Amor!

A todos, muito obrigada!

palavras-chave

Hemiceluloses, celulose, líquidos iónicos, pasta Kraft, índice de grupos carboxílicos, composição química

resumo

Este trabalho teve como principal objectivo extrair a hemicelulose da pasta Kraft, com líquidos iónicos (LIs). Numa primeira fase, fez-se uma selecção de alguns LIs, para averiguar qual deles teria maior selectividade para dissolver a hemicelulose. Verificou-se que o líquido iónico (LI) $[C_2mim][CH_3CO_2]$, era o que apresentava maior capacidade de dissolução, tanto para a hemicelulose como para a celulose. Assim, optou-se por escolher o LI $[C_2mim][MeSO_4]$, cuja selectividade para a hemicelulose era mais importante. Posteriormente realizou-se um planeamento experimental, e como variáveis de estudo utilizaram-se a temperatura e a razão mássica pasta/líquido iónico. As amostras foram todas analisadas pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), para a determinação do índice de grupos carboxílicos (IGC) presente na pasta, depois da dissolução da hemicelulose. Para estudar melhor a relação entre estas variáveis (temperatura e razão pasta/líquido iónico) e o IGC, recorreu-se às metodologias de superfície de resposta. Os resultados obtidos mostram que para elevadas temperaturas (acima de 50 °C) e razões pasta/líquido iónico (acima de 0,04), obtêm-se valores de IGC elevados. Se forem utilizadas temperaturas elevadas (acima dos 50 °C) e razões baixas (abaixo de 0,02), ou então, temperaturas baixas (abaixo dos 50 °C) e razões elevadas (acima de 0,04), obtêm-se valores de IGC baixos.

Em termos de composição química, da pasta original e das pastas com maior e menor IGC, podemos constatar que nos três casos, os monossacarídeos predominantes são claramente a glucose (presente em maior quantidade) e a xilose. Esta análise de cromatografia gasosa (GC), veio comprovar os resultados do FTIR, pois a pasta com menor IGC tem menor quantidade de xilose, ao contrário da pasta com maior IGC que apresenta maior quantidade de xilose. Todos estes resultados levam-nos a concluir que houve extracção de hemiceluloses da pasta com o LI seleccionado.

Uma última fase deste trabalho consistiu na extracção da hemicelulose do LI com o solvente acetona, mas infelizmente não foi conseguida, pois a quantidade presente deste polissacarídeo era muito pequena e difícil de recuperar.

keywords

Hemicelluloses, cellulose, ionic liquids, Kraft pulp, carboxyl groups index, chemical composition

abstract

This work had as main objective the extraction of hemicellulose from kraft pulp, with ionic liquids (ILs). The first step began with the selection of some ILs to identify which of them would have a greater selectivity to dissolve the hemicellulose. It was found that the ionic liquid (IL) $[C_2mim][CH_3CO_2]$ was the one presenting the greatest ability to dissolve both hemicellulose and cellulose. So, it was decided to choose the IL $[C_2mim][MeSO_4]$, because this had greater selectivity for the hemicellulose than cellulose. The next step was the experimental planning, and the variables studied were the temperature and the ratio of pulp/ionic liquid. The samples were all analyzed by Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) for determination of the carboxylic groups index (CGI) in the pulp, after the dissolution of hemicellulose. To better study the relationship between these variables (temperature and the ratio of pulp/ionic liquid) and the CGI, it was suggested to use the methods of response surface. The results show that for higher temperatures (above $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) and the higher ratios of pulp/ionic liquid (above 0.04), the CGI values obtained were higher too. On the contrary, when higher temperatures are used (above $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) and lower ratios of pulp/ionic liquid (under 0.02), or, at the lowers temperatures (below $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) and higher ratios of pulp/ionic liquid (over 0.04), the CGI values obtained were low.

In terms of the chemical composition of the original pulp and the pulp with the highest and lowest IGC, it was noted that in the three cases the predominant monosaccharides are clearly glucose (present in greater quantity) and xylose. This analysis by gas chromatography (GC) had confirmed the results of FTIR, because the pulp with lower CGI has a smaller amount of xylose, in contrast to the pulp with higher IGC that presents a larger amount of xylose. All these results lead to the conclusion that the IL selected could extract hemicellulose from the pulp.

The final step of this work consisted of the hemicellulose extraction from IL with acetone, however it was not achieved because the amount of polysaccharide present was very small and difficult to recover.

Índice

Lista de Abreviaturas	iii
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
CAPÍTULO I- Revisão Bibliográfica	1
1. Importância da madeira	1
1.1 Características morfológicas da madeira	2
1.2 Ultra-estrutura da madeira	4
1.3 Química da parede celular da madeira	6
1.3.1 Celulose	7
1.3.2 Hemiceluloses.....	7
1.3.3 Lenhina	10
1.3.4 Extractáveis	13
2. Produção da pasta celulósica pelo método ao sulfato (kraft)	13
2.1 Importância das pastas da madeira	13
2.1.1 Tipos de pasta na madeira	13
2.2 Descrição geral do processo kraft.....	16
2.2.1 Cinética do processo kraft	17
2.2.2 Fases do processo kraft.....	18
2.2.3 Processo de branqueamento	20
3. Líquidos Iónicos	21
3.1 Conceitos Gerais.....	21
3.2 Nomenclatura dos Líquidos Iónicos	22
3.3 Propriedades dos Líquidos Iónicos.....	23
3.3.1 Estabilidade Térmica	23
3.3.2 Densidade	24
3.3.3 Viscosidade.....	24
3.3.4 Pontos de Fusão	24
3.3.5 Tensão Superficial	25
3.3.6 Condutividade Térmica	25
3.3.7 Solubilidade	25

3.3.8 Pureza	25
3.4 Líquidos Iónicos com capacidade para dissolver a celulose	26
CAPÍTULO II- Materiais e Métodos.....	27
4. Preparação da pasta para a realização deste trabalho	27
4.1 Determinação do teor de humidade na pasta	28
5. Testes de solubilidade da celulose e hemicelulose nos líquidos iónicos.....	28
5.1 Medição do teor de água em cada um dos líquidos iónicos utilizados.....	29
6. Dissolução das hemiceluloses da pasta nos líquidos iónicos	30
6.1 Planeamento experimental.....	30
6.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	31
7. Determinação dos monossacarídeos presentes na pasta	32
7.1 Cromatografia Gasosa (CG)	33
8. Extração das hemiceluloses do líquido iónico.....	34
8.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	34
CAPÍTULO III- Apresentação e Análise dos Resultados.....	35
9. Determinação do Teor de Humidade da pasta.....	35
10. Selecção do líquido iónico para a dissolução das hemiceluloses da pasta	35
10.1 Teor de água nos líquidos iónicos utilizados.....	36
11. Determinação do índice de grupos carboxílicos (IGC) da pasta	37
11.1 Análise dos resultados obtidos no FTIR.....	37
12. Metodologia de superfície de resposta	40
13. Composição química da pasta	44
14. Extração das hemiceluloses do líquido iónico.....	46
14.1 Análise do espectro RMN ¹ H	46
CAPÍTULO IV- Conclusão	49
Bibliografia.....	51
Anexos.....	55
Anexo A.....	55
Anexo B.....	57

Lista de Abreviaturas

ATG	Análise térmica gravimétrica
CG	Cromatografia Gasosa
CMP	Processo químico-mecânico
COVs	Compostos orgânicos voláteis
CTMP	Processo quimiatermomecânico
[C₄mim] [HSO₄]	Hidrogenosulfato de 1-butil-3-metilimidazólio
[C₂mim] [MeSO₄]	Metilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio
[C₄mim] [N(CN)₂]	Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio
[C₂mim] [CH₃CO₂]	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio
GP	Grau de Polimerização
DIC	Detector de Ionização de Chama
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
G	Unidade de guaiacilpropano
H	Unidade de p-hidroxifenilpropano
IGC	Índice de grupos carboxílicos
IV	Infra-vermelho
LI	Líquido iônico
LI(s)	Líquidos iônicos
LM	Lamela média
m_{Celulose}	Massa de celulose adicionada em cada um dos tubos
m_{Hemicelulose}	Massa de hemicelulose adicionada em cada um dos tubos
m_{H₂O}	Massa da água
m_{LI}	Massa de líquido iônico
m_{LIC}	Massa do líquido iônico onde se adicionou celulose
m_{LIH}	Massa do líquido iônico onde se adicionou hemicelulose
m_{LI+H₂O}	Massa do líquido iônico e massa da água
m_m	Massa do monossacarídeo
m_P	Massa da pasta
m_{SCLI}	Massa da seringa com líquido iônico

m_{SSLI}	Massa da seringa sem líquido iónico
m_{TF}	Massa total final (massa do líquido iónico, massa do tubo, massa magnete, massa da tampa e massa da celulose ou hemicelulose)
m_{TI}	Massa total inicial (massa do líquido iónico, massa do tubo, massa magnete e massa da tampa)
m_{Tm}	Massa total de monossacarídeos
NSSC	Pastas resultantes do processo semi-químico do sulfito neutro
P	Parede primária
PS	Parede secundária
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMP	Refinador mecânico de pasta
S	Unidade deiringilpropano
S₁	Parede secundária externa
S₂	Parede secundária média
S₃	Parede secundária interna
TMP	Processo termomecânico
W	Parede terciária
W_{Celulose}	Fracção mássica de celulose
W_{Hemicelulose}	Fracção mássica de hemicelulose

Índice de Figuras

Figura 1.1: Visão macroscópica do tronco de uma árvore .	3
Figura 1.2: Representação esquemática da estrutura da parede celular de uma fibra.	6
Figura 1.3: Representação esquemática da estrutura parcial da celulose	7
Figura 1.4: Representação dos açúcares da hemicelulose	8
Figura 1.5: Estrutura molecular da hemicelulose de glucomanana de resinosa, O-acetil-galactoglucomana.	9
Figura 1.6: Estrutura molecular da hemicelulose xilana de folhosa, O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana.	9
Figura 1.7: Estrutura proposta para a xilana característica da madeira de <i>E. globulus</i> .	10
Figura 1.8: Percursos das unidades de fenilpropano da lenhina.	11
Figura 1.9: Ligações mais comuns entre as unidades fenilpropano da lenhina.	11
Figura 1.10: Segmento da estrutura macromolecular da lenhina de resinosa, proposto por Adler.	12
Figura 2.1: Representação gráfica da temperatura vs tempo de cozimento para as três fases de deslenhificação e respectivas reacções para cada componente da madeira.	19
Figura 3.2: Estruturas moleculares dos líquidos iónicos utilizados neste trabalho: A - [C ₄ mim][N(CN) ₂], B - [C ₂ mim][MeSO ₄], C - [C ₄ mim][HSO ₄], D - [C ₂ mim][CH ₃ CO ₂]	23
Figura 4.1: A- Representação da placa de pasta original; B- Representação da pasta depois de intumescida e seca.	28
Figura 5.1: Montagem experimental para a dissolução da celulose e da hemicelulose da pasta, nos líquidos iónicos utilizados A-Banho de água, B- Termómetro, C- Placa de agitação, D-amostras, E-Banho de água encamizado.	29
Figura 6.1: Representação do planeamento experimental efectuado para este trabalho.	30
Figura 6.2: Aparelho FTIR para a análise da hemicelulose extraída da pasta pelo LI.	32
Figura 7.1: Aparelho GC para a análise das amostras dos açúcares neutros.	33
Figura 11.1: Espectro FTIR do ensaio com a pasta original	38
Figura 11.2: Espectro FTIR do ensaio D, com maior IGC.	39
Figura 11.3: Espectro FTIR do ensaio C, com menor IGC.	39

Figura 12.1: Gráfico de superfície a 3D do IGC em função das variáveis temperatura (T) e razão pasta/LI (R)	42
Figura 12.2: Gráfico a 3D do IGC em função das variáveis temperatura(T) e razão pasta/LI(R).....	43
Figura 13.1: Representação gráfica da quantidade de xilose de cada uma das três pastas analisadas em função do IGC.....	45
Figura 14.1: Espectro de RMN ^1H obtido para a amostra extraída do LI	46
Figura 14.2: Espectro de RMN ^1H de xilana isolada da pasta kraft da madeira de <i>Eucalyptus globulus</i> obtido na literatura	47

Índice de Tabelas

Tabela 9.1: Valores das massas da pasta, antes e depois de ser colocada na estufa e o teor de humidade da mesma.....	35
Tabela 10.1: Valores das massas de LI, massas de hemicelulose e celulose adicionadas, fracções mássicas de hemicelulose e celulose e a selectividade.	36
Tabela 10.2: Valores do teor de água em fracção mássica para cada um dos líquidos iónicos utilizados	36
Tabela 11.1: Principais bandas de absorção IV na pasta kraft branqueada	37
Tabela 11.2: Resultados dos valores do IGC para cada um dos ensaios e para a pasta original a uma dada temperatura e razão pasta/LI.....	40
Tabela 12.1: Valores necessários para o cálculo de uma função quadrática	41
Tabela 12.2: Valores resultantes da análise estatística efectuada para o caso de estudo, Modelo SS vs Modelo SS Residual.....	43
Tabela 13.1: Quantidade de monossacarídeos presentes na pasta original e nas pastas C e D.....	44
Tabela 13.2: Valores da quantidade de xilose e do IGC para a pasta original e para as pastas C e D.....	45

CAPÍTULO I- Revisão Bibliográfica

1. Importância da madeira

A produção da madeira tem tido um importante papel na actividade humana, desde que há memória.

A madeira é uma matéria-prima utilizada mundialmente por causa das suas propriedades únicas e da sua utilidade. É um material reciclável, renovável e biodegradável, apresentando ainda características óptimas para o meio ambiente ^[1].

Os materiais lenhocelulósicos são dos recursos renováveis mais abundantes existentes no nosso planeta. Ao longo dos anos, têm vindo a ser efectuadas pesquisas, no sentido de superar as dificuldades existentes no uso eficiente deste tipo de materiais, nomeadamente devido a limitações técnicas e a problemas económicos e ambientais.

Estes materiais possuem estruturas e composições extremamente complexas, sendo necessário realizar análises bastante elaboradas, para a caracterização e quantificação dos seus principais componentes, que são a celulose, hemicelulose e lenhina. A dissolução destes materiais em líquidos iónicos poderá tornar este tipo de análise muito mais simples, utilizando por exemplo, espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) entre outros. Os líquidos iónicos possuem óptimas características, quando comparados com outros solventes, como elevada estabilidade térmica, baixa pressão de vapor e logo baixa volatilidade e não são inflamáveis, podendo ainda ser recuperados e reutilizados.

Com este trabalho pretende-se estudar a extracção de hemicelulose da pasta de papel, utilizando líquidos iónicos, realizando para o efeito uma série de ensaios com temperaturas e razões pasta/LI diferentes. Para quantificar a hemicelulose presente na pasta, recorreu-se à análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Foi também possível realizar a precipitação da hemicelulose do mesmo líquido, e analisá-la recorrendo à espectroscopia de RMN. Os açúcares neutros de alguns ensaios foram determinados e quantificados por análise de Cromatografia Gasosa (CG).

1.1 Características morfológicas da madeira

A madeira é um material complexo, no que diz respeito à sua morfologia e às suas propriedades químicas. É constituída por diferentes tipos de células, que desempenham funções de suporte mecânico, transporte de água e metabolismo.

Para além destas diferenças nas características das células, a composição química da madeira difere em várias partes da árvore, nomeadamente no tronco, ramos, raízes e casca ^[2]. Devido à forma como estão colocadas as diversas camadas de crescimento na árvore, assim como a orientação vertical e horizontal das células individuais é apropriado considerar a estrutura da madeira em termos tridimensionais (Figura 1.1). Sendo assim podemos ver três planos diferentes: plano transversal, plano radial e plano tangencial ^[3].

A estrutura da madeira é definida por um arranjo físico de componentes que possuem diferentes propriedades, consoante a sua orientação espacial, sendo o seu aspecto macroscópico, constituído por seis partes distintas (Figura 1.1), medula, cerne, borne ou alborno, câmbio, floema (casca interna) e a periderme (casca externa).

A medula é uma estrutura fina, mais escura do que o material que a rodeia e forma-se a partir das células que constituíram a zona do crescimento inicial. A sua posição marca o centro de crescimento a partir do qual se iniciou o espessamento do tronco da árvore ^[1].

O cerne (*heartwood*) é uma zona escura, endurecida, que se encontra no centro da madeira e é constituída por células mortas ^[4]. Tem a função a longo prazo de armazenar os produtos bioquímicos, dependendo das espécies em questão. Devido às suas propriedades higroscópicas o cerne pode funcionar como um importante reservatório de água, contudo a sua principal função é de suporte mecânico ^[1].

O borne ou alborno (*sapwood*) é a zona mais clara, que rodeia o cerne ^[4]. É a madeira formada recentemente, desempenha a função de suporte, condução e armazenamento de nutrientes. Quando as células atingem a maturidade, ocorre a sua morte que é acompanhada pela secreção de compostos de natureza polifenólica e nesta parte da madeira começa então a observar-se uma cor mais escura, o cerne ^[5]. O cerne e o borne constituem o xilema, também designado por lenho ^[4]. O xilema e o floema constituem o sistema condutor das plantas. O xilema é o principal tecido de transporte de água e sais minerais. O floema é o principal tecido condutor de substâncias orgânicas ^[6] e que permite o transporte da seiva elaborada das folhas até à raíz. Esta seiva é produzida por

fotossíntese, que ocorre na presença da luz solar e de CO₂ presente na atmosfera. O xilema é responsável pelo crescimento transversal da madeira através da produção de células de xilema e floema, provocando a adição de novas camadas concêntricas e periféricas, os anéis de crescimento, que diferem consoante a estação do ano. A largura dos anéis anuais varia bastante com a espécie das árvores e com as condições de crescimento ^[4].

O câmbio é uma camada fina quase que invisível que se encontra situada entre a casca interna (floema) e o lenho ^[4].

A casca externa protege a casca interna dos agentes de destruição e a perda de água por evaporação ^[1].

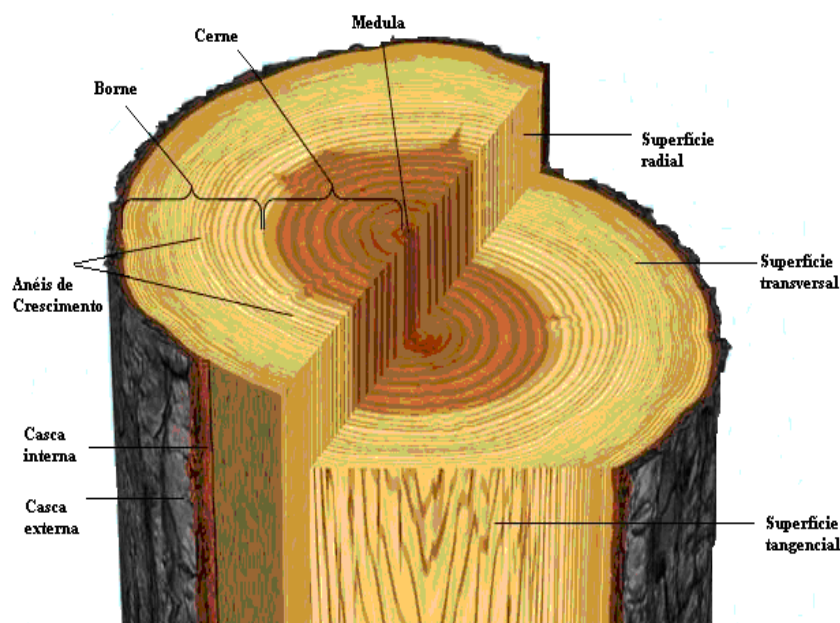


Figura 1.1: Visão macroscópica do tronco de uma árvore ^[Adaptado de 7].

As árvores são classificadas em resinosas (*softwoods*) também designadas por gimnospérmicas e em folhosas (*hardwoods*) também designadas por angiospérmicas.

A madeira das resinosas contém células longitudinais designadas por traqueídeos que desempenham ambos os papéis de suporte e condução. São muitas vezes designadas por madeira de fibra longa ^[5]. Os traqueídeos que se encontram presentes na madeira, em 90-95 % do seu volume, fornecem às resinosas, força mecânica, especialmente os traqueídeos da madeira de Outono (*latewood*) e fornecem o transporte de água que ocorre através da fina parede dos mesmos na madeira de Primavera (*earlywood*). A espessura das paredes dos traqueídeos da madeira de primavera, varia entre 2-4 µm e na madeira de Outono entre 4-8 µm. O comprimento e o diâmetro destas células variam entre 2-4 mm e

20-50 μm respectivamente. A condução da água na madeira é realizada através dos *pits* (pontuações), que são poros, e que se encontram na parede secundária. Na madeira de Primavera existem cerca de 200 *pits* por traqueído, enquanto que na madeira de Outono existem apenas 10 a 50 pequenos *pits* nos limites. Os raios nas resinosas apresentam a largura de uma célula e estão presentes em 5-10 % do volume da madeira. As células de parênquima (radial e longitudinal), são células vivas, responsáveis pelo armazenamento de nutrientes, estão presentes em 1-5 % do volume da madeira ^[2,4].

A madeira das folhosas é constituída por vasos, que são responsáveis pela condução da água e por fibras (libriformes) que desempenham o papel de suporte. São muitas vezes designadas por madeira de fibra curta ^[5]. As células libriformes são alongadas, apresentam paredes espessas com cavidades pequenas, contendo alguns *pits* muito simples. As dimensões das células libriformes são as seguintes: 1.1-1.2 mm (comprimento), 14-40 μm (largura) e 3-4 μm (espessura da parede celular). Estas células estão presentes em 70-80 % do volume da madeira. Os vasos são compostos por células com paredes finas e um pouco pequenas (0.3-0.6 mm) e largas (30-130 μm) e estão presentes em 20-40 % no caule das árvores. Os raios neste tipo de madeira contêm exclusivamente células de parênquima e apresentam uma quantidade de 5-30 % do volume do caule da árvore ^[2,4].

1.2 Ultra-estrutura da madeira

A ultra-estrutura é a designação dada à organização interna das diferentes células, na parede celular da madeira e pode ser observada através da microscopia electrónica ^[8,9]. As paredes celulares são formadas por camadas, que diferem umas das outras na estrutura e na composição química. São constituídas por três regiões principais: a lamela média (LM), a parede primária (P), a parede secundária (PS) e parede terciária (W). Em cada uma destas regiões a parede celular tem três componentes principais que são: as microfibrilas da celulose (apresenta uma distribuição e organização característica), as hemiceluloses, as pectinas na parede primária e a lenhina na parede secundária ^[1]. A lamela média (LM) está localizada entre as células e tem como função manter as células unidas. Num cedo estágio de crescimento é principalmente composta por substâncias pecticas, mas torna-se altamente lenhificada. É espessa excepto nos cantos das células (0.2-1.0 μm) ^[4].

A parede primária é uma camada fina, com espessura 0.1-0.2 μm . É constituída por celulose, hemiceluloses, pectinas e proteínas, completamente embutidas em lenhina. As microfibrilas de celulose formam uma rede irregular na porção exterior da parede primária; na porção interior são orientadas perpendicularmente próximas do eixo das células. A lamela média juntamente com a parede primária em ambos os lados é muitas vezes referida como composto da lamela média.

A parede secundária pode subdividir-se em: parede secundária externa (S_1), parede secundária média (S_2), parede secundária interna (S_3). A parede secundária externa (S_1), tem 0.2-0.3 μm de espessura e contem 3-4 lamelas, o ângulo das microfibrilas varia entre 50-70° em relação à fibra. A parede secundária média (S_2), forma a porção mais importante da parede da célula. A sua espessura nos traqueídeos de *softwoods* varia entre 1 μm (madeira primavera) e 5 μm (madeira Outono) e pode conter 30-40 lamelas ou mais de 150 lamelas. Nesta camada, as microfibrilas estão dispostas praticamente num ângulo recto em relação ao eixo da célula, podendo variar entre 5 e 30°, diminuindo com o aumento do comprimento da célula. A parede secundária interna (S_3), também designada por parede terciária, é uma camada fina (0.1 μm) constituída por várias lamelas que contêm microfibrilas.

A camada ou zona rugosa interior (W), *warts*, é uma membrana amorfa e fina localizada na superfície interna da camada S_3 . É constituída por um material semelhante à lenhina e por pequenas quantidades de hidratos de carbono e substâncias pectinas^[4].

Na Figura 1.2 está representada a estrutura da parede celular de uma fibra, onde podemos observar a lamela média (LM), a parede primária (P), a parede secundária externa (S_1), a parede secundária média (S_2), a parede secundária interna (S_3) e a camada ou zona rugosa interior, também designada por parede terciária (W)^[9].

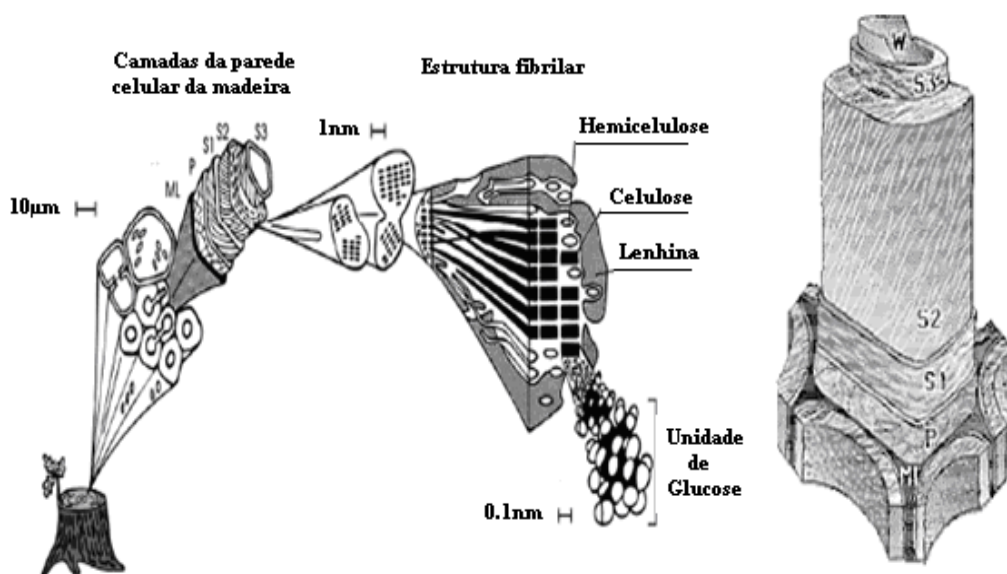


Figura1.2: Representação esquemática da estrutura da parede celular de uma fibra [Adaptado de9].

1.3 Química da parede celular da madeira

A madeira é um material orgânico composto por três elementos principais que são o carbono (49 %), o oxigénio (44 %) e o hidrogénio (6 %). O azoto bem como alguns elementos inorgânicos, como o sódio, potássio, cálcio, entre outros, são também componentes essenciais, pois estão também eles envolvidos no metabolismo das células vivas, durante a formação e o crescimento da madeira [9,10].

A um nível superior estes elementos formam macromoléculas, que são polímeros e representam os principais componentes da parede celular, nomeadamente a celulose e a hemicelulose, que são polissacarídeos, e a lenhina. Estes são os principais constituintes de todas as espécies de madeira, em termos de peso seco, pois sabe-se que a água é o componente maioritário na árvore viva. Existe ainda uma pequena quantidade de extractáveis e de compostos inorgânicos [9,10].

As proporções e as composições químicas de hemicelulose e lenhina diferem nas resinosas e nas folhosas, enquanto que, a celulose é um componente uniforme, que está presente em todas as madeiras. As resinosas apresentam 40-44 % de celulose, 30-32 % de hemicelulose e 25-32 % de lenhina. As folhosas apresentam a mesma percentagem de celulose, 15-35 % de hemicelulose e 18-25 % de lenhina [9,10].

A combinação da celulose e da hemicelulose é designada por holocelulose e constitui cerca de 65-75 % do peso seco da madeira ^[9, 10].

1.3.1 Celulose

A celulose é o polímero mais abundante dos recursos renováveis disponíveis em todo o mundo ^[10]. É um homopolímero, estritamente linear, de elevado peso molecular, composto por unidades de β -D-glucopirranose, que se encontram todas unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4) ^[4, 9]. A fórmula de estrutura da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o número de unidades de açúcar que se repetem ou o grau de polimerização (DP) ^[11]. Esta unidade básica estrutural que se repete designa-se por celobiose, que é constituída por duas moléculas de glucose ^[12]. A configuração β é originada pela rotação da unidade de glucose sobre o eixo C1-C4 relativamente à unidade seguinte ^[8]. O número de unidades de glucose numa molécula de celulose é referido como sendo o grau de polimerização, que varia entre os 5000 e 10000 ^[5].

A celulose apresenta uma estrutura amorfo-cristalina, podendo encontrar-se nas paredes celulares das fibras da madeira entre 60-75 % de celulose cristalina. Ao longo da cadeia de celulose podemos distinguir zonas mais desordenadas (zonas amorfas) e zonas mais ordenadas (zonas cristalinas) ^[5]. Na Figura 1.3 podemos ver a representação esquemática da estrutura parcial da celulose.

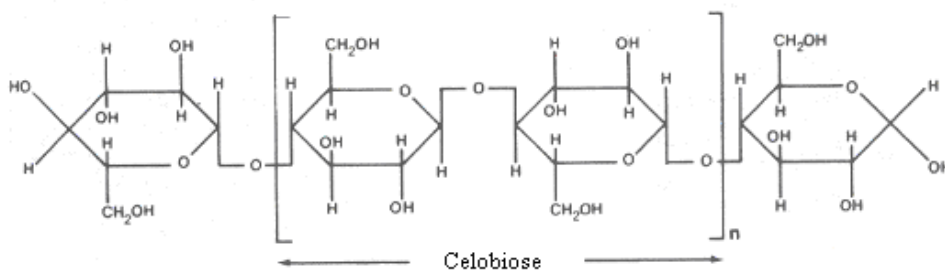


Figura1.3: Representação esquemática da estrutura parcial da celulose ^[Adaptado de 11].

1.3.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos, de origem não celulósica. São constituídas por várias unidades de açúcares, tais como, pentoses (unidades de xiloses e arabinoses),

hexoses (unidades de glucose e manose) e ácidos hexurónicos (ácido glucurónico) (Figura 1.4). Para além destes açúcares, as hemiceluloses apresentam pequenas quantidades de ramnose e ácido galacturónico. As letras D e L referem-se às configurações dos dois isómeros ópticos. Designam a conformação do grupo hidroxilo no carbono 4 para as pentoses, e no carbono 5 para as hexoses. As letras gregas β e α referem-se às configurações do grupo hidroxilo no carbono 1. As hemiceluloses possuem um baixo grau de polimerização (GP = 50-200), pelo facto de serem ramificadas e de serem constituídas por vários tipos de açúcares. Apresentam também uma estrutura amorfa ^[4,9].

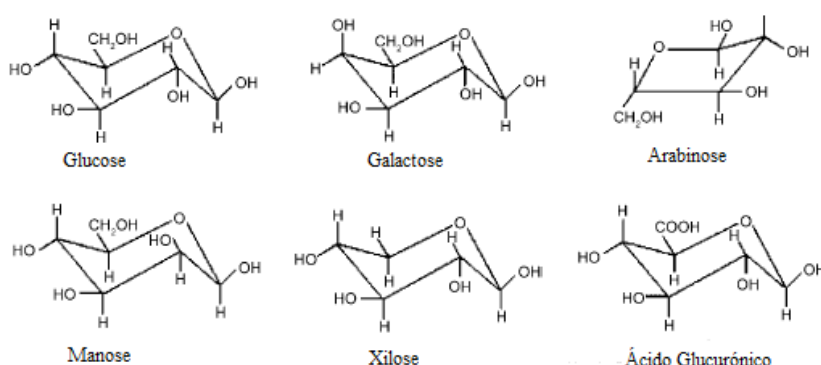


Figura 1.4: Representação dos açúcares da hemicelulose ^[Adaptado de 12].

Há também uma diferença significativa entre resinosas e folhosas, no que diz respeito ao tipo de hemiceluloses na parede celular da madeira. As resinosas apresentam uma elevada proporção de unidades de manose e galactose ao contrário das folhosas que apresentam uma grande quantidade de unidades de xilose e grupos acetil ^[9].

As principais hemiceluloses presentes nas resinosas são as acetil-galactoglucomananas (20 %) (Figura 1.5) e as arabino-4-O-metilglucuronoxilanas (5-10 %). As acetil-galactoglucomananas são formadas por uma cadeia principal de unidades de manose e glucose, unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$, ao qual estão ligadas unidades de galactose e grupos acetilo sob a forma de ramificações. As arabino-4-O-metilglucuronoxilanas apresentam na cadeia principal unidades de xilose, unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ com $\alpha(1\rightarrow2)$ ramificações de ácido 4-O-metilglucurónico e $\alpha(1\rightarrow3)$ L-arabinofuranose ^[4].

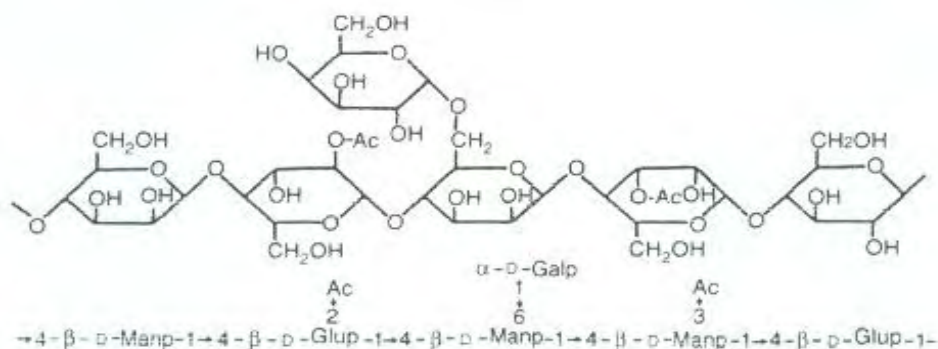


Figura 1.5: Estrutura molecular da hemicelulose glucomanana de resinosa, O-acetil-galactoglucomanana [Adaptado de 13].

As principais hemiceluloses presentes nas folhosas são as O-acetil-4-O-metilglucuronoxilanas (15-30 %) (Figura 1.6) e as glucomananas (2-5 %). As xilanas são formadas por uma cadeia principal de unidades de D-xilopirranose, unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$, podendo esta ser substituída por moléculas de ácido 4-O-metilglucurónico no carbono C-2 através de uma ligação glicosídica $\alpha(1\rightarrow2)$ e alguns grupos OH dos carbonos C-2 e C-3, estão substituídos por grupos O-acetil. As glucomananas são formadas por unidades de β -D-glucopirranose e de β -D-manopirranose, unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ [4].

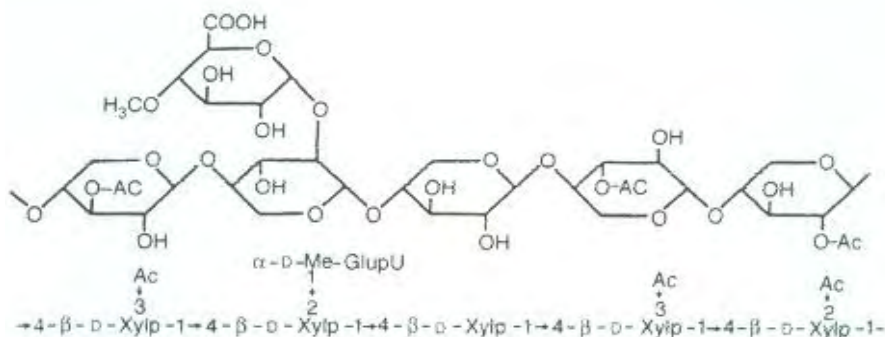


Figura 1.6: Estrutura molecular da hemicelulose xilana de folhosa, O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana [Adaptado de 13].

Na Figura 1.7 podemos ver a estrutura principal da hemicelulose, característica da madeira *E. globulus*. A análise dos produtos resultantes da metilação e hidrólise ácida destas xilanas, revela características estruturais típicas das xilanas de folhosas, incluindo a presença do terminal redutor, constituído pelo fragmento $[(\rightarrow3)\text{-}\alpha\text{-L-Rhap-(1}\rightarrow2)\text{-}\alpha\text{-D-GalpA-(1}\rightarrow4)\text{-D-Xylp}]$. É também possível visualizar, a presença de unidades de ácido 4-O-metil- α -D- glucurónico, substituído em O-2 ($[(\rightarrow2)\text{-GlcA-(1}\rightarrow)]$) ou sMeGlcA, com

unidades de galactose ou glucose, para além de tMeGlcA, característica específica de xilanas de *Eucalyptus*^[14]. Os grupos de sMeGlcA constituem pontos de ligação entre a xilana e outros polissacarídeos nas paredes celulares, nomeadamente ramnoarabinogalactanas e glucanas^[14].

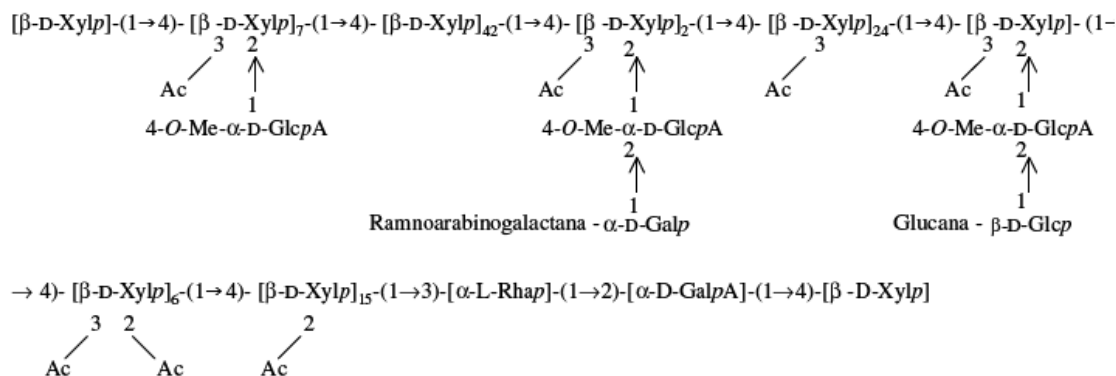


Figura 1.7: Estrutura proposta para a xilana característica da madeira *E. globulus*^[14].

1.3.3 Lenhina

A lenhina é um polímero existente na parede celular, e constitui 20-30 % do peso seco da madeira^[15]. A seguir à celulose, é a substância orgânica polimérica mais abundante e mais importante presente na madeira^[9]. Apresenta uma estrutura amorfa, altamente complexa, constituída por unidades precursoras de fenilpropano. A estrutura tridimensional do polímero é constituída por ligações C-O-C e C-C. As lenhinas podem ser classificadas de diversas formas, mas normalmente são divididas de acordo com os seus elementos estruturais. Todas as lenhinas contêm principalmente três unidades básicas, ou seja, três precursores resultantes da biosíntese, que são a unidade guaiacilpropano (G), siringilpropano (S) e p-hidroxifenilpropano (H) (Figura 1.8)^[1]. As resinosas apresentam lenhina baseada apenas no álcool coniferílico, enquanto as folhosas apresentam a lenhina como sendo uma mistura de polímeros, baseada em ambos os álcoois coniferílico e sinapílico^[16]. A quantidade de lenhina presente nos diversos tipos de madeira é variável. Nas resinosas é de cerca de 26-32 % e nas folhosas é inferior a 20-25 %^[1].

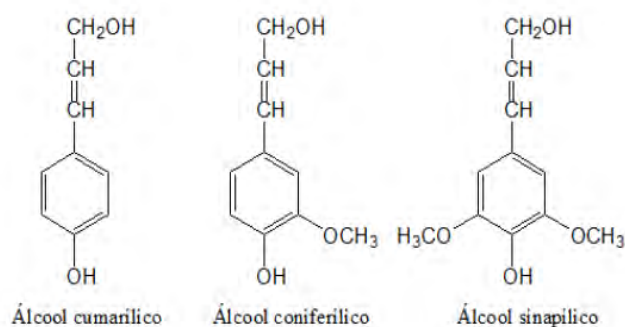


Figura 1.8: Precursores das unidades de fenilpropano da lenhina [Adaptado de 1].

A polimerização dos precursores na lenhina inicia-se com a formação de um radical fenólico, estabilizado por ressonância, seguida da formação de dímeros e oligómeros, que ao reagirem, originam moléculas com várias unidades de fenilpropano. Existem vários tipos de ligações presentes na estrutura macromolecular da lenhina. Entre os precursores da lenhina, a ligação predominante é a β -O-4, presente em 40-50 % nas resinosas e em 50-60 % nas folhosas. As ligações éter, α -O-4 e 4-O-5, estão presentes respectivamente entre 2-8 % e 2-4 % nas resinosas, e ambas em 5-8 % nas folhosas. Também podemos encontrar as ligações do tipo carbono-carbono, tais como, β -5, β - β , 5-5 e β -1. Nas resinosas estão presentes, 9-12 % de ligações β -5, 2-8 % de ligações β - β , 10-18 % de ligações 5-5 e 4-6 % de ligações β -1. Nas folhosas temos 2-6 % de ligações β -5, 5-15 % de ligações β - β , 2-5 % de ligações 5-5 e 2-4 % de ligações β -1 [4]. Estes diferentes tipos de ligações estão representados na Figura 1.9

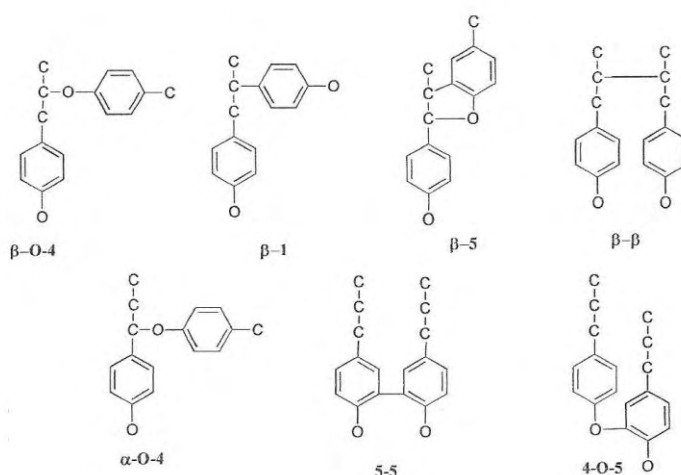


Figura 1.9: Ligações mais comuns existentes entre as unidades fenilpropano da lenhina [Adaptado de 4].

O conjunto de todas estas ligações, origina uma rede tridimensional complexa, designada por lenhina. Na Figura 1.10. podemos ver o segmento da estrutura macromolecular da lenhina de resinosa.

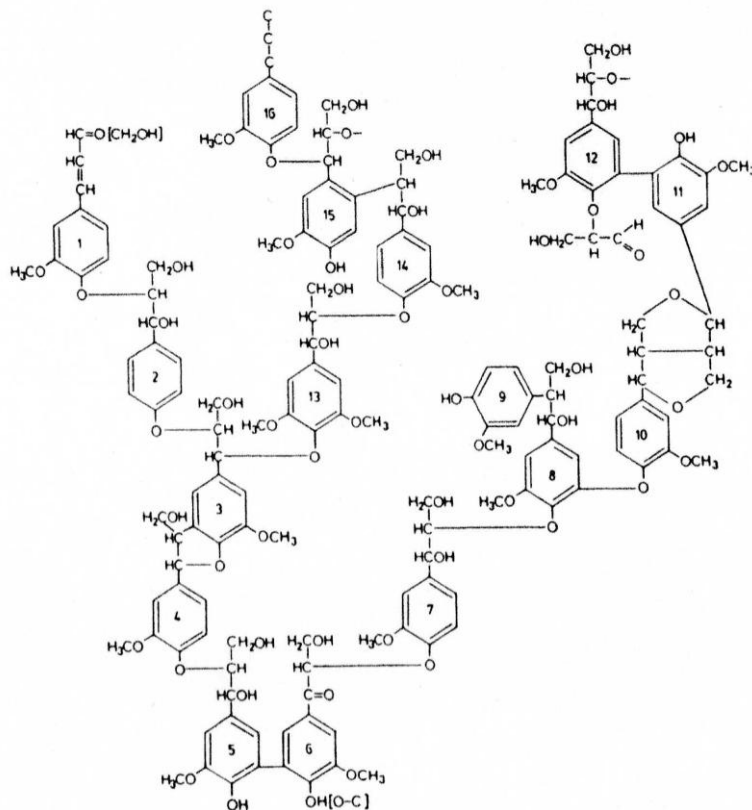


Figura1.10: Segmento da estrutura macromolecular da lenhina de resinosa, proposto por Adler ^[4].

As proporções dos diferentes tipos de ligações presentes na lenhina variam quando se trata de resinosas e de folhosas. No primeiro caso, temos 50 % de ligações β -O-4, enquanto que, nas folhosas temos 60 % deste tipo de ligações.

A formação das macromoléculas de lenhina não resulta de um processo regular, mas sim de ligações aleatórias dos oligómeros, variando a proporção e a forma de ligação consoante as diferentes regiões morfológicas (como lamela média/parede secundária), tipos de células (vasos/fibras) e tipos de madeira (folhosas/resinosas), dando origem a um polímero não linear ^[4].

1.3.4 Extráctaveis

A madeira para além dos componentes maioritários, referidos anteriormente, contém ainda componentes não estruturais, designados por extractáveis, presentes em quantidades extremamente pequenas (2-5 % do peso seco da madeira) ^[2,9]. São substâncias que pertencem a várias classes de compostos químicos que podem ser extraídos da madeira com diferentes solventes orgânicos, como etanol, tolueno, benzeno, entre outros. Estes compostos dividem-se em três grupos principais que são: os compostos terpénicos, fenólicos e alifáticos. Possuem baixo peso molecular e são responsáveis pela cor, odor e durabilidade da madeira ^[1,4,11].

A quantidade de compostos inorgânicos presentes na madeira é extremamente baixa, não excedendo 1 % do peso seco da madeira ^[2].

2. Produção de pasta celulósica pelo método ao sulfato (kraft)

2.1 Importância das pastas da madeira

A pasta é o produto básico da madeira, predominantemente usada para o fabrico de papel, sendo também utilizada para outros processos mais variados, nomeadamente aplicações a nível têxtil, farmacêutico e na indústria química. A produção de pasta representa uma complexa e importante actividade económica e industrial ^[4,17]. A pasta resulta de um processo no qual a madeira ou outros materiais lenhocelulósicos se reduzem a uma massa fibrosa. Este processo de redução da madeira, pode ser acompanhado por tratamento mecânico, químico-mecânico, semi-químico ou mesmo por tratamento químico ^[4,9].

2.1.1 Tipos de pastas da madeira

Do tratamento mecânico resulta a produção das chamadas pastas mecânicas. Neste tratamento os toros de madeira são prensados contra um rolo giratório na presença de água formando a base destas pastas mecânicas. Não se consegue obter uma separação completa das fibras da madeira, por isso, a pasta apresenta uma cor mais escura ^[4,18]. Este tipo de processo tem a vantagem de converter mais de 95 % do peso seco da madeira em pasta,

mas requer quantidades enormes de energia para este efeito, causando uma grande desvantagem.

Um desenvolvimento mais recente deste tipo de fabrico de pastas, envolve um tratamento específico das aparas da madeira designado por refinador mecânico de pasta (RMP), que acaba por reter mais fibras longas do que o tratamento referido anteriormente, e consequentemente produz um papel mais forte ^[11].

O processo termomecânico (TMP) foi a maior modificação introduzida no RMP ^[11]. Neste processo, desenvolvido para ser o mais dominante da produção de pasta mecânica, os cavacos da madeira são pré-aquecidos em vapor antes de passarem pelos discos do refinador. O rendimento obtido é da ordem de 90-95 %. No entanto, o consumo energético neste tipo de pastas é muito elevado ^[4,18].

Podemos ainda referir as pastas mecânicas modificadas quimicamente, que são as pastas químico-mecânicas (CMP) e as pastas quimiotermomecânicas (CTMP). As pastas CMP, como o próprio nome indica, resultam do tratamento químico-mecânico. Apresentam um rendimento na ordem dos 85-90 %. Estas pastas são produzidas mediante um tratamento das aparas da madeira, com soluções alcalinas de sulfito de sódio, a temperaturas elevadas. Devido a este tratamento, os grupos de ácido sulfónico são introduzidos no interior da lenhina, tornando-a mais hidrofílica. A pasta resultante deste tratamento é designada por pasta CTMP. Estas pastas apresentam um rendimento inferior às pastas mecânicas ^[4,11].

As pastas semi-químicas, também designadas por pastas semi-químicas de sulfito neutro (NSSC) resultam da combinação de ambos os métodos mecânico e químico ^[11]. Resultam do cozimento das aparas de madeira com soluções de sulfito e bissulfito de sódio em refinadores de discos ^[3]. Apresentam um baixo teor de lenhina residual, por isso o rendimento é ainda mais baixo (65-80 %) do que o das pastas químico-mecânicas ^[4,11].

As pastas químicas da madeira têm como principal objectivo promover a remoção da lenhina e separar as fibras celulósicas umas das outras, sem degradar a celulose e hemicelulose ^[19]. A produção deste tipo de pastas a nível mundial, baseia-se em dois processos, que são o processo ao sulfito e o processo ao sulfato, mais conhecido por processo kraft ^[4]. A lenhina é degradada e dissolvida através de reacções químicas a elevadas temperaturas (130-170 °C). O processo de deslenhificação não é selectivo e sobretudo no processo kraft, ocorre numa solução alcalina bastante forte, composta

principalmente por iões OH^- e HS^- , permitindo assim, a remoção de quantidades significativas de hidratos de carbono juntamente com a lenhina, o que provoca uma diminuição no rendimento da pasta^[9,20]. No caso do processo kraft o rendimento é de 40-50 %, mas no caso do processo ao sulfito é de 45-55 %^[11].

No processo ao sulfito, uma mistura de ácido sulfuroso (H_2SO_3) e o ião hidrogenosulfito (HSO_3^-) como base apropriada, é usada para solubilizar a lenhina. Os sulfitos combinam-se com a lenhina para formar sais de ácido lenhosulfónico, que é solúvel no licor de cozimento e a estrutura química da lenhina fica intacta. Consoante a quantidade de base utilizada, temos pH's diferentes e consequentemente distintas classificações para este tipo de pasta, nomeadamente sulfito ácido (pH = 1-2; com tempo e temperatura de cozimento respectivamente igual a 4-20 horas e a 120-135 °C), bissulfito (pH = 3-5; com tempo e temperatura de cozimento respectivamente igual a 2-4 horas e a 140-160 °C) e sulfito neutro (pH = 7-9; com tempo e temperatura de cozimento respectivamente igual a 1/4-1 horas e a 160-180 °C). A pasta produzida neste processo, apresenta uma brancura superior à da pasta do processo kraft, sendo mais fácil de refinar. Torna-se mais fraca do que a pasta kraft^[11].

A produção da pasta kraft envolve o cozimento das aparas da madeira numa solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (NaS_2), designada por licor branco. As principais espécies químicas activas neste processo são os aniões hidróxido (OH^-) e os aniões hidrogenosulfureto (HS^-). Este anião HS^- desempenha um papel bastante importante neste tipo de processo, uma vez que acelera o processo de deslenhificação^[4,9]. O tempo de cozimento é de cerca de 2-4 horas, a uma temperatura que varia entre 170-180 °C com pH superior a 13^[11]. Esta pasta química, produz um papel bastante forte, mas com uma cor mais escura^[4,9].

A produção de pastas pelo método kraft apresenta algumas vantagens relativamente a outros processos, nomeadamente:

- Aplicam-se a uma vasta gama de espécies de madeira;
- Apresentam maior resistência mecânica da pasta produzida e consequentemente maior resistência do papel resultante;
- Têm elevada capacidade de recuperação dos reagentes químicos utilizados durante o processo de cozimento;
- Maior capacidade para tolerar madeira com casca;

- Contêm tempos de cozimento menores quando comparado com outros processos de produção de pasta ^[11,21];

Hoje em dia mais de 80 % das pastas químicas produzidas em todo o mundo são pastas kraft ^[4].

2.2.Descrição geral do processo kraft

Uma mistura de aparas de madeira e licor de cozimento, também designado por licor branco (constituído por hidróxido de sódio (NaOH) e por sulfureto de sódio (Na₂S)), é introduzida em digestores contínuos ou descontínuos, a uma temperatura de 170-173 °C e a pressão elevada. O objectivo do cozimento é degradar e dissolver a lenhina para separar as fibras da madeira. Após este processo de cozimento, saem do digestor, a pasta crua e o licor designado agora por licor negro. Este licor vai para o processo de evaporação, onde os seus componentes químicos serão posteriormente recuperados. A recuperação dos produtos químicos existentes no licor, é extremamente necessária para evitar um grande impacto ambiental e económico. O licor é constituído por componentes orgânicos e inorgânicos resultantes do processo de cozimento, com 15 % de sólidos ^[15]. O licor negro residual, que contém produtos da reacção da solubilização da lenhina, é concentrado (até se obter 60-70 % de sólidos) e incinerado na caldeira de recuperação, para formar o *smelt* inorgânico de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfureto de sódio (Na₂S). Este *smelt* é posteriormente enviado para um tanque de dissolução, onde é dissolvido com água para formar o chamado licor verde. Este é enviado para a caustificação onde reage rapidamente com o óxido de cálcio (CaO), convertendo o Na₂CO₃ em NaOH, regenerando o licor branco. Os produtos químicos são assim recuperados e reutilizados novamente na fase inicial do cozimento ^[11]. As reacções que ocorrem nas diferentes etapas do processo kraft são as seguintes ^[9,21]:

Digestor: NaOH + Na₂S + aparas madeira \longrightarrow pasta + licor com sólidos (1)

Caldeira de recuperação: licor com sólidos + O₂ \longrightarrow Na₂CO₃ + Na₂S + CO₂ + H₂O (2)



O CaO é calcinado formando a seguinte reacção, que é fortemente exotérmica:



2.2.1 Cinética do processo kraft

Os estudos cinéticos são bastante importantes e essenciais nos processos químicos. Cada uma das fases de cozimento pode ser descrita utilizando modelos cinéticos adequados, envolvendo processos de transferência de massa.

A cinética de deslenhificação é especialmente importante quando se considera o controlo do processo de produção de pasta, sendo traduzida pela equação (6) ^[4,15]:

$$\frac{dL}{dt} = -k[L]^n [\text{OH}^-]^m [\text{HS}^-]^p \quad (6)$$

Onde:

L = Teor de lenhina residual na madeira

t = tempo(s)

k = constante que depende da temperatura

$[\text{OH}^-]$ = Concentração do ião OH^- (g/L)

$[\text{HS}^-]$ = Concentração do ião HS^- (g/L)

n, m, p = constantes que representam a ordem da reacção em relação a L, OH^- e HS^- respectivamente

O valor de k calcula-se pela equação de Arrhenius representada pela equação (7) ^[4,15]:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7)$$

Onde:

A = Constante em termos de velocidade da reacção

E_a = Energia de activação (cal/g)

R = Constante dos gases (J/mol.K)

T = Temperatura absoluta (K)

O conceito de factor H tem sido bastante aplicado no controlo do cozimento, mas é especialmente útil, quando a temperatura varia durante o período de cozimento. Este parâmetro relaciona a temperatura e o tempo de cozimento, e é calculado com base na área sob a curva da velocidade relativa em função do tempo. Para cada cozimento, com tempos e temperaturas diferentes, mas com o mesmo factor H , produzem-se pastas com rendimentos e teor de lenhina semelhantes^[11,15].

O integral do tempo da velocidade relativa da reacção (factor H) é dado pela equação (8)^[4].

$$H = \int_0^t e^{\left(\frac{43.2-16.113}{T}\right)} dt \quad (8)$$

2.2.2 Fases do processo kraft

O processo de deslenhificação pode ser dividido em três fases distintas: fase inicial, fase principal (*bulk phase*) e fase residual (também designada por fase final).

A fase inicial ocorre a uma temperatura que ronda os 150 °C e é controlada pelo processo de difusão. Nesta fase a deslenhificação deve-se ao facto de ocorrer a clivagem das ligações α e β -arilo nas unidades fenólicas da lenhina (cerca de 15-25 % da lenhina nativa). Esta fase é caracterizada pela perda de uma fracção de hidratos de carbono, que é mais pronunciada nas folhosas do que nas resinosas, apresentando baixa selectividade. Ocorre também a dissolução e a eliminação dos grupos acetilo das hemiceluloses. Iniciam-se as reacções de *peeling* e *stopping* nas cadeias laterais. A celulose é degradada pelas reacções de *peeling*.

A fase principal ocorre a uma temperatura que varia entre 150-170 °C e o cozimento ocorre a uma temperatura de 170 °C. A deslenhificação é controlada pelas

reacções químicas. Ocorre assim a clivagem das ligações éter β -O-4. A maior parte da lenhina é removida (cerca de 70 %) ocorrendo menor perda de hidratos de carbono. As reacções dos hidratos de carbono são caracterizadas por um *peeling* secundário, isto é, clivagem alcalina das ligações glicosídicas e por reacções de *stopping*, que são favoráveis a elevadas temperaturas. O metanol é libertado do ácido 4-O-metilglucurónico das cadeias laterais.

Na fase residual cerca de 10-15 % da lenhina é removida. Acredita-se que a natureza química da lenhina residual dificulte ainda mais as reacções de degradação. A selectividade nesta fase é muito baixa, resultando numa degradação dos hidratos de carbono. Ocorrem reacções de condensação da lenhina, hidrólise alcalina das ligações glicosídicas seguidas de *peeling* e *stopping*.^[9,19,20]

Na Figura 2.1 encontra-se a representação gráfica da Temperatura vs Tempo de cozimento para as três fases de deslenhificação e respectivas reacções para cada componente da madeira.

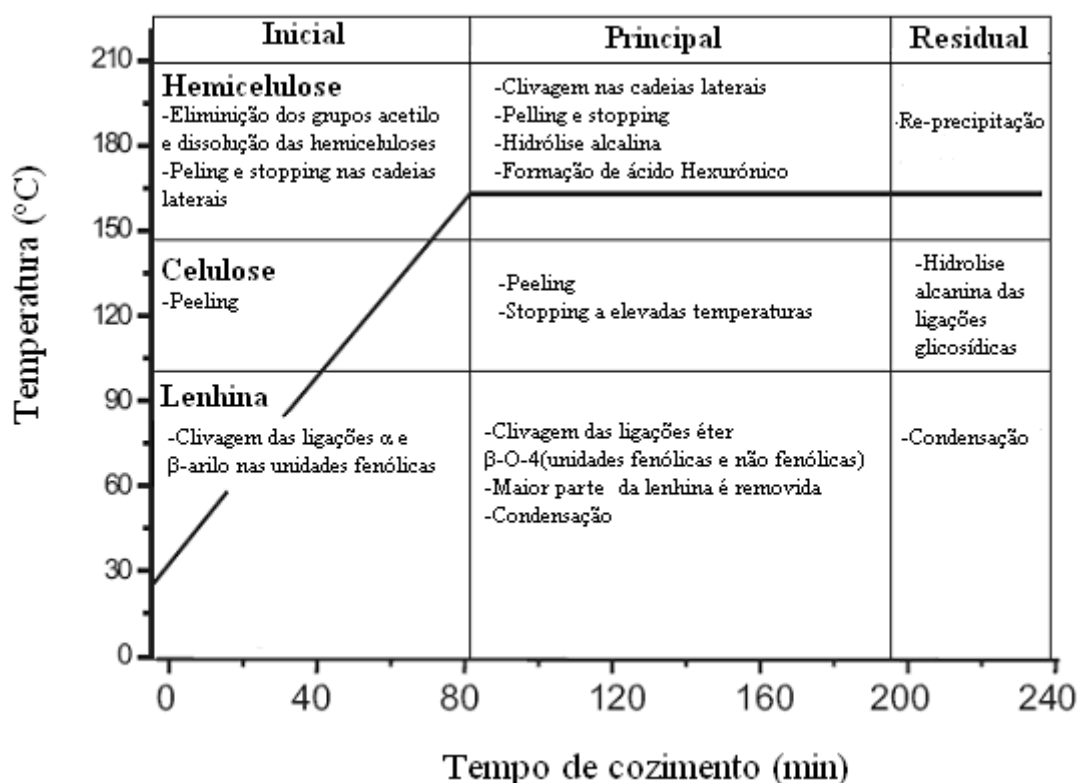


Figura 2.1: Representação gráfica de Temperatura vs Tempo de cozimento para as três fases de deslenhificação e respectivas reacções para cada componente da madeira ^{[Adaptado de}

9]

2.2.3 Processo de Branqueamento

Para aumentar a brancura das pastas cruas, provenientes do processo de cozimento, recorre-se a um processo químico, designado por branqueamento. No caso das pastas com elevado rendimento, obtidas por processos mecânicos, o branqueamento pode ocorrer com a degradação de grupos cromóforos (principais responsáveis pela cor da pasta). No caso das pastas dos processos químicos, o branqueamento pode ocorrer com degradação e remoção da lenhina residual, através da deslenhificação. Neste último caso, obtém-se um grau de brancura elevado e relativamente estável ^[4].

Com o objectivo de maximizar a eficiência de um processo, uma vez que, os compostos responsáveis pela cor das pastas não podem ser eliminados todos ao mesmo tempo, o branqueamento é dividido em alguns estágios ^[4]. Nestes estágios os reagentes químicos mais utilizados são o cloro (C), o dióxido de cloro (D), o oxigénio (O), o peróxido de hidrogénio (P) o hipoclorito de sódio (H), o ozono (Z) e o hidróxido de sódio (NaOH) que funciona como reagente de extracção (E) ^[4]. No entanto, apesar de o cloro ser um bom agente químico, no processo de branqueamento de pastas, pois apresenta uma elevada selectividade no que respeita à lenhina relativamente aos polissacarídeos, origina compostos organoclorados, responsáveis por graves danos ambientais ^[9]. Assim, no final da década de 80 foi substituído por outros reagentes, menos agressivos ao meio ambiente. Desta forma surgem algumas tecnologias de branqueamento, nomeadamente ECF (Elemental chlorine free), onde o cloro elementar é substituído por dióxido de cloro (ClO_2) e TCF (Total chlorine free), onde as sequências são totalmente livres de cloro, usando na maioria das vezes alguns reagentes como o oxigénio (O_2), o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e o ozono (O_3) ^[9]. Os processos de branqueamento ECF são actualmente os mais utilizados na indústria da pasta kraft de eucalipto, sendo DEDED, ODEDED e ODED exemplos de sequências típicas. No caso do processo de branqueamento TCF, temos como sequências E(O)P-EP e OZEQPP ^[4].

3. Líquidos iónicos

3.1 Conceitos gerais

Os líquidos iónicos são bastante conhecidos há já algum tempo, mas as suas aplicações como solventes em processos químicos para síntese e catálise são relativamente recentes ^[22]. Pertencem a uma classe de novos solventes com propriedades bastante interessantes, que atraem a atenção de cientistas e engenheiros em todo o mundo ^[23]. Aplicam-se em áreas muito vastas, nomeadamente em processos de extracção, na purificação de gases, substituição de solventes, na catálise homogénea e heterogénea, em reacções biológicas, lubrificantes, entre outras ^[23,24]. Geralmente o termo “líquido iónico” entende-se como um líquido composto por iões, que contém catiões orgânicos e aniões inorgânicos ^[25,26,27,28]. São sais, que existem como líquidos a uma temperatura próxima da ambiente ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ^[10,27,29].

Estes líquidos apresentam algumas propriedades, tais como: pressão de vapor muito baixa, capacidade para dissolver materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, possuem elevada estabilidade química, térmica e electroquímica, pois são estáveis num longo intervalo de temperaturas, elevada condutividade iónica, têm baixo ponto de fusão e não são inflamáveis.

Estes líquidos surgem assim, como alternativa aos compostos orgânicos voláteis (COVs), tóxicos, e inflamáveis sendo frequentemente considerados “solventes verdes” ^[23,30,31,32]. Pretende-se com a utilização destes compostos desenvolver novas aplicações e minimizar o impacto ambiental, de vários processos químicos ^[33].

Algumas das propriedades dos líquidos iónicos tais como a solubilidade, a viscosidade, a densidade, podem ser ajustadas para se adequar a determinadas exigências. Este ajuste pode simplesmente ser realizado, pela introdução de modificações na estrutura do anião, do catião ou de ambos. Estes líquidos são designados por “designer solvents” ^[34].

3.2 Nomenclatura dos Líquidos Iônicos

Existe um grande número de diferentes combinações de catiões e aniões, para sintetizar líquidos iônicos^[22].

Com base nos aniões os líquidos iônicos podem ser divididos em quatro grupos, que são os seguintes: sistemas baseados em AlCl_3 e sais orgânicos como cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$), sistemas baseados em aniões tais como $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, e $[\text{SbF}_6]^-$, sistemas baseados em aniões tais como $[\text{CF}_3\text{CO}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ e similares a estes e finalmente sistemas baseados em aniões tais como alquilsulfatos e alquilsulfonatos^[23].

O primeiro grupo representa os líquidos iônicos ácidos de Lewis. Com excesso de sais orgânicos, são bases de Lewis e com quantidades iguais de sais orgânicos e AlCl_3 designam-se por líquidos iônicos neutros de Lewis. Este grupo de líquidos é extremamente higroscópico, por isso, a sua manipulação exige uma atmosfera seca^[23].

O segundo grupo tem a desvantagem de reagir de uma forma exotérmica com ácidos fortes de Lewis, tal com AlCl_3 e com água^[23].

O terceiro grupo de líquidos iônicos apresenta reacções muito mais estáveis e é geralmente caracterizado por baixos pontos de fusão, baixa viscosidade e elevada condutividade^[23].

O quarto e último grupo não contém átomos de flúor, por isso os respectivos líquidos iônicos podem ser facilmente preparados por reacções com bases orgânicas de alquilsulfatos e alquilsulfonatos^[23].

Os líquidos iônicos podem ter grupos funcionais específicos nos catiões. Os éteres e os álcoois em conjunto com os catiões imidazólio permitem a solubilidade dos sais inorgânicos^[23]. Na Figura 3.2 podemos visualizar as fórmulas de estrutura dos LI utilizados neste trabalho.

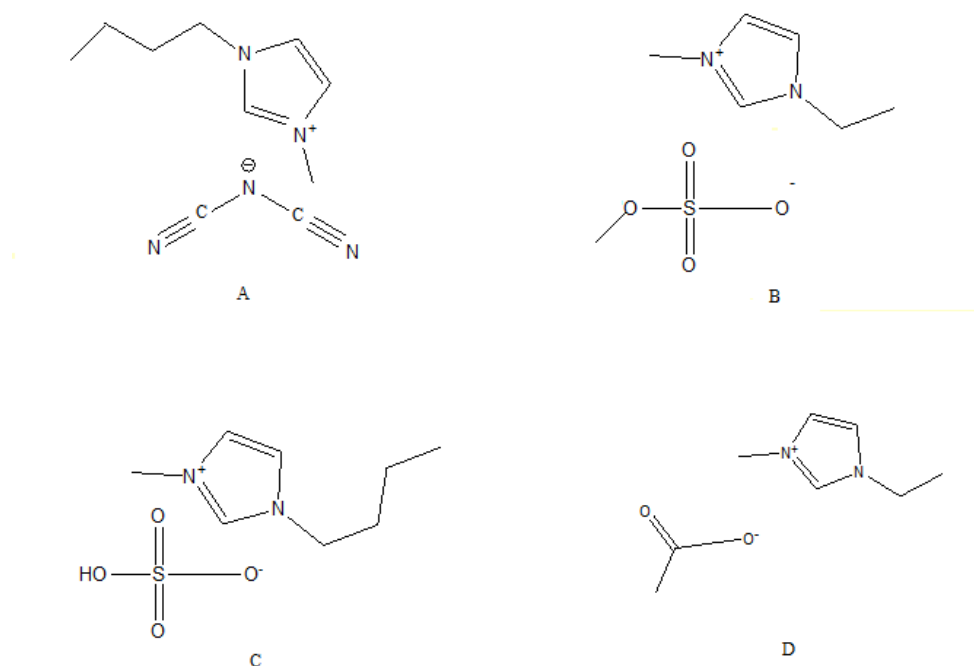


Figura 3.2: Estruturas moleculares dos líquidos iónicos utilizados neste trabalho: A- [C₄mim][N(CN)₂], B- [C₂mim][MeSO₄], C-[C₄mim][HSO₄], D-[C₂mim][CH₃CO₂]

3.3 Propriedades dos Líquidos Iónicos

As propriedades físico-químicas dos líquidos iónicos são extremamente importantes, pois permitem efectuar a selecção destes líquidos, para as suas mais diversas aplicações. Estas propriedades dependem da natureza dos seus aniões e catiões ^[31]. Algumas das propriedades mais relevantes dos líquidos iónicos são:

3.3.1 Estabilidade térmica

A estabilidade dos líquidos iónicos é crucial para um adequado desempenho dos mesmos ^[22]. A maioria dos líquidos iónicos possui uma elevada estabilidade térmica. As temperaturas de decomposição são geralmente superiores a 250 °C e estas são inferiores ao ponto de ebulição dos líquidos iónicos ^[23].

A estabilidade térmica normalmente refere-se a uma análise térmica gravimétrica (ATG), que tem a vantagem de ser bem definida e de fácil medição. Pode então dizer-se

que os líquidos iónicos com elevada ATG, são mais estáveis do que os líquidos com baixa ATG, quando medidos sob as mesmas condições ^[35]

3.3.2 Densidade

A densidade é uma das propriedades físicas dos líquidos iónicos mais utilizada ^[35]. Os líquidos iónicos que se conhecem, são em geral, mais densos do que a água, com valores de densidade compreendidos entre 1 e 1.6 g.cm⁻³, embora existam algumas excepções como o caso dos LIs da família dos fosfónios que apresentam densidades inferiores a 1 ^[25]. A densidade é uma propriedade bastante importante sobretudo quando se pretendem usar processos bifásicos ^[36].

3.3.3 Viscosidade

Uma das maiores barreiras à aplicação dos líquidos iónicos é a elevada viscosidade que estes apresentam. Isto torna-se uma grande desvantagem, sobretudo porque afecta de uma forma negativa a transferência de massa ^[21,25]. A viscosidade dos líquidos iónicos é normalmente mais elevada do que a da água e idêntica à dos óleos ^[23]. A dependência da viscosidade com a temperatura é mais complicada que a da maior parte dos solventes moleculares, porque normalmente a viscosidade destes líquidos, não segue o comportamento normal de Arrhenius ^[35]. A equação de Arrhenius funciona em alguns casos por exemplo para catiões assimétricos e sem grupos funcionais na cadeia alquílica, no entanto para catiões mais complexos, simétricos e baixo peso molecular há uma melhor descrição com outro tipo de equações.

3.3.4 Pontos de fusão

Os líquidos iónicos devem ter um ponto de fusão abaixo dos 100 °C ^[25]. A natureza assimétrica dos iões, é responsável pelo baixo ponto de fusão destes líquidos ^[37]. Existem alguns factores que influenciam o ponto de fusão, como por exemplo, a distribuição da carga nos iões, a capacidade de formar ligações de hidrogénio, a simetria dos iões e ainda as interacções de Van der Waals ^[25]. Os pontos de fusão em conjunto com a estabilidade

térmica definem o intervalo de temperaturas dentro do qual é possível usar os líquidos iônicos como solventes^[23].

3.3.5 Tensão superficial

A tensão superficial é uma propriedade importante em processos multifásicos. Em geral os valores da tensão superficial líquido/ar, para o caso dos líquidos iônicos, são mais elevados do que os valores dos solventes convencionais, estão numa gama de 3.3 - 5.7 mN cm⁻¹. Os valores da tensão superficial, variam de forma linear com a temperatura^[23].

3.3.6 Condutividade térmica

A condutividade térmica é um parâmetro muito importante para a aplicação de líquidos iônicos como fluidos de transferência de calor sendo no entanto, uma propriedade raramente medida^[35].

3.3.7 Solubilidade

Os líquidos iônicos são regra geral, bons solventes para uma vasta gama de substâncias orgânicas, inorgânicas, componentes organometálicos, bio-moléculas e iões metálicos. Os líquidos iônicos que não são miscíveis em água, podem ser usados como fases polares imiscíveis com água^[22].

3.3.8 Pureza

A maior parte dos líquidos iônicos é higroscópica e contém água se não forem devidamente preparados e armazenados. Este teor de água, tem influência significativa nas propriedades termofísicas, bem como na sua capacidade de solvatação e em particular no processo de dissolução de polissacarídeos^[22].

3.4 Líquidos Iónicos com capacidade para dissolver a celulose

Nos últimos anos tem vindo a crescer o interesse nas aplicações dos líquidos iónicos como solventes alternativos, para uma vasta gama de processos de síntese, em diversas áreas ^[32]. Estes líquidos têm demonstrado a capacidade de dissolver macromoléculas complexas e alguns materiais poliméricos ^[38].

As hemiceluloses são o segundo maior componente presente nos materiais lenhocelulósicos. Presentemente são sub utilizadas na indústria da pasta e do papel, porque são maioritariamente degradadas durante processo de produção de pasta kraft. O interesse de isolar as hemiceluloses da biomassa tem crescido nos últimos anos. Estas apresentam ligações de hidrogénio com a celulose e ligações covalentes com a lenhina. As hemiceluloses são altamente ramificadas e facilmente solúveis em água. A sua remoção na forma pura da madeira envolve hidrólise das ligações éster e éter, que as unem à lenhina. Os solventes mais comuns utilizados na extração de hemiceluloses são, soluções alcalinas, DMSO, KOH, NaOH entre outros. Os solventes utilizados normalmente para a sua precipitação são o etanol, o BaOH, solução de Fehling, entre outros.

A celulose, que é um dos recursos renováveis mais abundantes em todo mundo e o principal componente dos materiais lenhocelulósicos, pode também, ser dissolvida em líquidos iónicos ^[10,40,41].

Inicialmente verificou-se que a celulose poderia ser dissolvida em alguns líquidos iónicos hidrofílicos, tais como, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([C₄mim]Cl) e cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([amim]Cl) ^[10,42,43]

A elevada concentração de cloreto em [C₄mim]Cl, permite, de uma forma bastante eficiente, quebrar as pontes de hidrogénio presentes na celulose.

Quando se dissolvem elevadas concentrações de celulose (10 % m/m) em [C₄mim]Cl, formam-se soluções líquidas cristalinas (soluções transparentes). A adição de água, etanol ou acetona, permite uma fácil precipitação da celulose em [C₄mim]Cl ^[10,39,43,44].

Os líquidos iónicos baseados em cloreto (Cl⁻), dicianamida (N(CN)₂⁻), formato (HCOO⁻) e acetato (OAc⁻), podem dissolver até 10-20 % em fracção mássica de celulose. Estes aniões formam fortes ligações de hidrogénio com os hidratos de carbono para os conseguirem dissolver ^[44,45,46].

CAPÍTULO II- Materiais e Métodos

Neste capítulo é descrito todo o procedimento experimental efectuado, desde a dissolução, até à extracção da hemicelulose no LI, bem como os diversos materiais e métodos utilizados.

Inicialmente realizaram-se testes de solubilidade com a celulose e a hemicelulose, em diversos LIs, com o objectivo de ver qual destes líquidos, teria maior capacidade para dissolver, principalmente a hemicelulose.

A pasta utilizada neste trabalho é proveniente da fábrica de Cacia com 90.5 % ISO (International Organisation for Standardisation). Esta pasta foi previamente preparada para a realização de futuros ensaios.

Seguidamente, com objectivo de quantificar a hemicelulose dissolvida no LI, procedeu-se a uma série de ensaios, utilizando como variáveis de estudo, a temperatura e a razão pasta/LI. Para determinar o índice de grupos carboxílicos (IGC) presente nos ensaios efectuados, recorreu-se à espectroscopia FTIR, com pastilhas de KBr.

Posteriormente efectuou-se uma análise química, ou seja, uma análise aos açúcares neutros, em três ensaios diferentes. Estes resultados foram analisados por GC.

Finalmente fez-se a precipitação da hemicelulose com o solvente acetona, e a análise foi efectuada por RMN.

4. Preparação da pasta para a realização deste trabalho

A pasta kraft utilizada neste trabalho foi fornecida pela fábrica de Cacia, apresentando uma brancura de 90.5 % ISO. Tem forma de placas rectangulares (Figura 4.1-A).

Reduziram-se estas placas a pedaços pequenos e finos e pesaram-se cerca de 300 g. Esta quantidade foi colocada num copo, com 5 litros de água destilada sob agitação mecânica, durante 24 horas, com a finalidade de intumescer.

Filtrou-se a pasta sob vácuo, e o filtrado obtido foi posteriormente retirado e colocado numa caixa de madeira com fundo de rede. Deixou-se secar à temperatura ambiente durante 6 dias, ficando a amostra tal como ilustrado na Figura 4.1- B.

Pesou-se a quantidade de pasta seca e colocou-se num saco com fecho hermético.

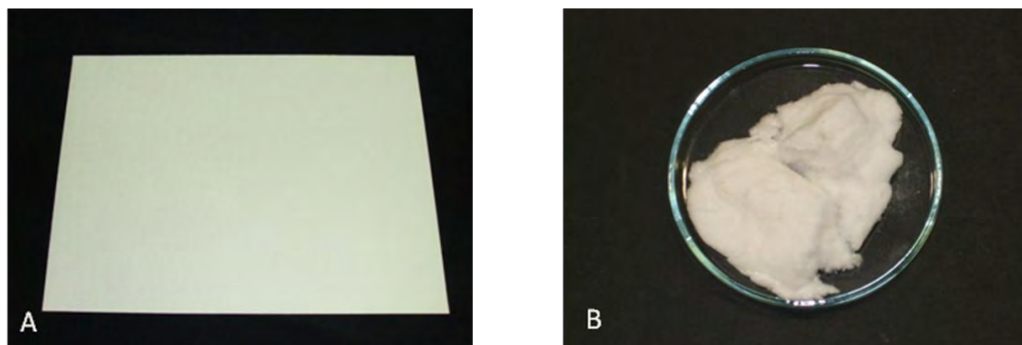


Figura 4.1: A- Representação da Placa de pasta original; B- Representação da pasta depois de intumescida e seca.

4.1 Determinação do teor de humidade da pasta

Para determinar o teor de humidade na pasta, utilizada em todos os ensaios recorreu-se à equação (9):

$$\text{Teor de Humidade} = \frac{m(\text{pasta húmida}) - m(\text{pasta seca})}{m(\text{pasta húmida})} \times 100 \quad (9)$$

5. Testes de solubilidade da celulose e da hemicelulose nos líquidos iónicos

Para testar a capacidade de dissolução da celulose e da hemicelulose, foram utilizados alguns líquidos iónicos nomeadamente, o $[\text{C}_4\text{mim}][\text{HSO}_4]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{MeSO}_4]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ e o $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{CO}_2]$, provenientes da IoLiTec, todos eles com 99 % de pureza.

Pesou-se cerca de 1g de líquido iónico, em tubos distintos. Adicionou-se um magnete em cada um e pesaram-se separadamente os tubos. A massa obtida foi a do tubo, tampa, magnete e LI. Os tubos foram colocados num banho termoestabilizado, com agitação, a temperatura controlada e igual a 50.0 °C. Em cada um dos tubos, adicionou-se celulose proveniente da Sigma CAS: 9004-39-6, celulose microcristalina 100% pura e hemicelulose

proveniente da pasta kraft da madeira de *Eucalyptus globulus*, em pequenas quantidades, até se atingir a saturação. Finalmente pesaram-se os tubos com as respectivas soluções já saturadas, ou seja, a massa final obtida foi a do tubo, a da tampa, a do magnete, a do LI e a da celulose ou hemicelulose. Por diferença destas duas massas, determinou-se a quantidade de celulose e hemicelulose adicionada em cada tubo. Este procedimento repetiu-se para os restantes líquidos iónicos utilizados. Na Figura 5.1 podemos ver a representação da montagem experimental para esta parte do trabalho.

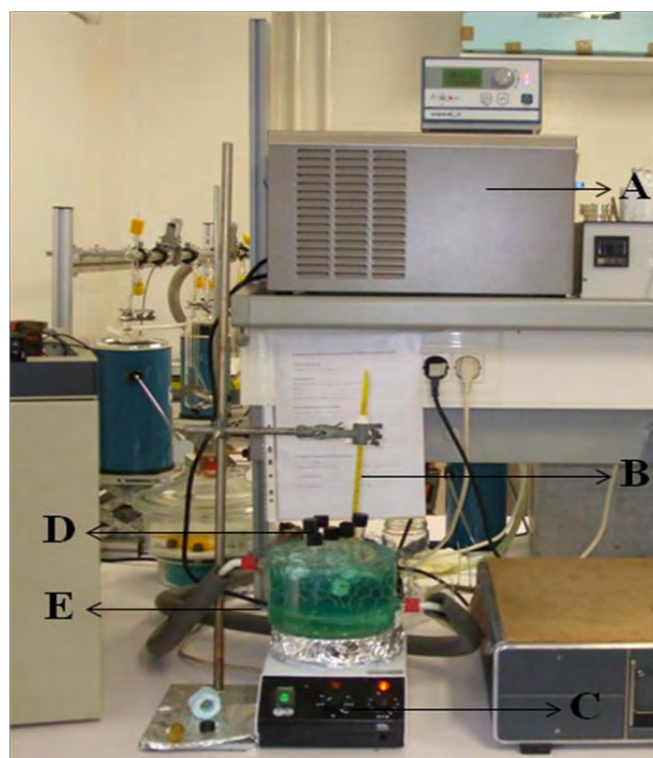


Figura5.1: Montagem experimental para a dissolução da celulose e da hemicelulose da pasta, nos líquidos iónicos utilizados. A- Banho de água, B- Termómetro, C- Placa de agitação, D- Amostras, E- Banho com água encamizado

5.1 Medição do teor de água de cada um dos líquidos iónicos utilizados

Utilizou-se a titulação de Karl Fisher para determinar o teor de água em cada um dos líquidos iónicos utilizados.

6. Dissolução da hemicelulose da pasta nos líquido iónicos

6.1 Planeamento experimental

Em qualquer campo de pesquisa, é importante saber quais as variáveis que devem ser seleccionadas para um caso de estudo. Para tal, é necessário elaborar um planeamento experimental adequado, onde se possa ver com clareza, de que forma essas variáveis vão influenciar o processo.

Neste caso em particular, pretende-se dissolver selectivamente a hemicelulose existente na pasta, no LI, estudando como variáveis, a temperatura e a razão mássica pasta/LI. Na Figura 6.1, podemos visualizar o planeamento experimental efectuado para este trabalho. Foram utilizadas 5 temperaturas diferentes, e para cada uma delas, consoante o caso, foram realizados um, dois e três ensaios com razões pasta/LI. Ao todo foram realizados 9 ensaios, designados por letras de A a I.

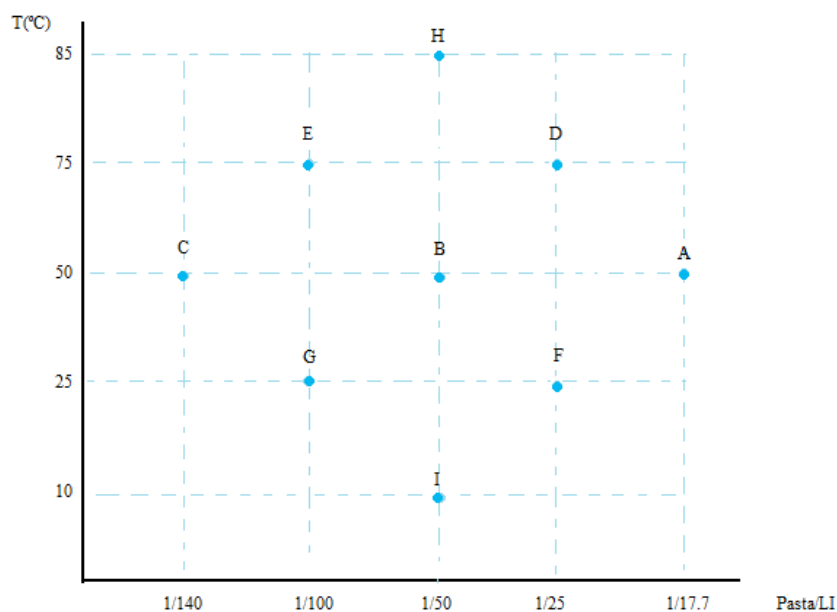


Figura 6.1: Representação do Planeamento Experimental efectuado para este trabalho

Preparou-se um banho para colocar cada uma das amostras. Realizou-se uma temperatura de cada vez. Ou seja, colocou-se primeiramente o banho à $T = 50^{\circ}\text{C}$ e pesaram-se as quantidades de pasta e LI necessárias para este ensaio. Introduziram-se assim, os três

tubos iguais, mas com quantidades diferentes de pasta, dentro do banho durante 15 horas, com agitação em cada um dos tubos. Ao fim deste tempo, retirou-se a pasta do LI com a ajuda de uma espátula, espremendo a máxima quantidade de LI da pasta. Em seguida, para eliminar vestígios de LI, lavou-se algumas vezes a pasta com água destilada. Posteriormente, para secar, esta pasta foi colocada na estufa, à temperatura de 105 °C, onde permaneceu durante 4 horas. Depois de seca, pesou-se novamente e foi colocada durante 2 horas numa solução ácida de HCl com pH = 2. Decorrido este tempo, levou-se novamente à estufa para secar, durante cerca de 20 minutos. Finalmente fizeram-se análises espectroscópicas por FTIR. Este procedimento repetiu-se para cada uma das amostras referidas anteriormente. A montagem experimental foi a mesma utilizada para a dissolução da celulose e da hemicelulose da pasta nos líquidos iónicos utilizados.

6.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Todas as amostras analisadas no FTIR, foram preparadas como pastilhas de 200 mg de brometo de potássio (KBr) e 2 mg de amostra, previamente prensadas, a 7 toneladas. Os espectros foram obtidos num espectrofotómetro Mattson 7000 FTIR, com uma resolução de 4 cm⁻¹, numa gama de 4000-400 cm⁻¹ e 64 varrimentos consecutivos. Esta técnica permitiu determinar o índice de grupos carboxílicos (IGC) presentes na pasta. Assim, utilizando a razão entre as transmitâncias dos picos, registados a um número de onda igual a 1730 cm⁻¹ (elongação dos grupos C=O em COOH de xilanas) e 2900 cm⁻¹ (elongação simétrica nas ligações CH e CH₂), podemos facilmente determinar o IGC, representado pela equação (10):

$$IGC = \frac{T_{1730}}{T_{2900}} \quad (10)$$

Onde T_{1730} corresponde à transmitância para um número de onda igual a 1730 cm⁻¹ e T_{2900} corresponde à transmitância para um número de onda igual a 2900 cm⁻¹. O IGC foi determinado em todos os ensaios, para quantificar a hemicelulose ainda existente na pasta, depois de grande parte ter sido dissolvida pelo LI. Na Figura 6.2 podemos ver o espectrofotómetro FTIR, utilizado para a análise dos resultados obtidos.



Figura 6.2: Aparelho FTIR para a análise da hemicelulose extraída da pasta pelo LI.

7. Determinação dos monossacarídeos presentes na pasta

Para determinar os açúcares neutros presentes na pasta, utilizaram-se três amostras diferentes. A amostra da pasta inicial, ou seja, da pasta sem tratamento e as amostras da pasta com menor e maior índice de grupos carboxílicos.

Primeiramente efectuou-se a hidrólise das três amostras. Para tal, pesaram-se 10 mg de cada uma e adicionaram-se 400 μL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 72 %. Estas foram colocadas num banho de óleo, a 25 °C durante três horas. Decorrido este tempo, realizou-se nova hidrólise com a adição de 4.4 mL de água, a 100 °C durante duas horas e trinta minutos.

O hidrolisado de cada uma das amostras foi, arrefecido em gelo e posteriormente adicionou-se 200 μL de 2-desoxiglucose (20mg/mL), como padrão interno.

A cada uma das amostras foi retirado 1 mL, ao qual se adicionaram 200 mL de NH_3 a 25 %, seguida de uma redução de monossacarídeos a alditóis^[14,46], por adição de 100 μL de uma solução de NH_3 a 3M contendo 150 mg/mL de borato de sódio (NaBH_4). Deixou-se no banho durante uma hora à temperatura de 30 °C. Arrefeceu-se novamente em gelo, onde se adicionou duas vezes 50 μL de ácido acético glacial (para a eliminação de NaBH_4) em cada amostra, tendo sempre o cuidado de agitar em cada adição. A 0.3 mL da mistura anterior adicionaram-se 3 mL de anidrido acético e 0.45 mL de 1-metilimidazol à temperatura de 30 °C durante 30 minutos, para ocorrer a acetilação dos alditóis.

Em cada uma das amostras adicionou-se 4.5 mL de água, para lavar a fase orgânica, e 3 mL de diclorometano, para a extracção dos acetatos de alditol. Levou-se ao vórtex, aspirou-se a camada superior e adicionaram-se 3 mL de água e 2 mL de diclorometano. Este último passo foi repetido três vezes. O solvente foi evaporado sob atmosfera do azoto.

Para quantificar as amostras utilizou-se um cromatógrafo gasoso (GC).

7.1 Cromatografia Gasosa (GC)

As amostras foram analisadas num cromatógrafo gasoso Varian 3350, equipado com uma coluna capilar DB-225 J&W (30 m de comprimento por 0.25 mm de diâmetro interno, com 0.15 µm de espessura de filme) e um detector FID. Como gás de arraste usou-se o azoto (N₂). Injectou-se 0.5 µL de cada amostra (dissolvida em 100 µL de acetona). As condições cromatográficas foram as seguintes:

Temperatura do injector = 240 °C

Temperatura da coluna = 230 °C

Temperatura do detector = 240 °C

Temperatura inicial da coluna = 220 °C (5 minutos)

Gradiente de temperatura: 10 °C/min

Temperatura final da coluna = 230 °C (6 minutos)

As rectas de calibração utilizadas foram previamente elaboradas a partir de soluções padrão. Na Figura 7.1 podemos visualizar o cromatógrafo gasoso utilizado para a analisar as amostras.



Figura 7.1: Aparelho GC para análise das amostras dos açúcares neutros.

8. Extracção das hemiceluloses do líquido iónico

Para fazer a extracção da hemicelulose do líquido iónico, fizeram-se alguns testes para ver a capacidade de precipitação dos solventes referenciados na literatura, nomeadamente da acetona, do etanol e do metanol ^[10,38,42,43]. Todos eles precipitaram a hemicelulose, mas como o LI é solúvel em acetona, utilizou-se este solvente para fazer a precipitação. Neste trabalho, a quantidade de hemicelulose dissolvida em cada um dos ensaios realizados, é muito pequena e consequentemente difícil de recuperar. Com vista a obter melhores resultados na quantidade de hemicelulose precipitada, resolveu-se juntar todas as amostras de LI numa só, para se proceder à precipitação. Depois da selecção do solvente e da respectiva precipitação, colocou-se a amostra numa centrífuga, com 4000 rpm, durante 8 minutos. Decantou-se a solução e lavou-se o precipitado três vezes com acetona. Entre cada uma das lavagens fizeram-se centrifugações. A amostra foi colocada num excicador com vácuo, durante 3 dias para evaporar totalmente o solvente.

Posteriormente a amostra foi dissolvida com água deuterada, durante 8 horas, sob agitação. Decorrido este tempo, colocou-se a amostra no tubo para analisar por RMN.

8.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear de ¹H foi realizada em água deuterada (30°C, em tubo de quartzo com 5mm de diâmetro), com recurso ao espectrómetro Bruker AMX 300. Foi utilizado 3-(trimetilsilil) propionato-d₆ de sódio como padrão interno (δ 0.00) e o espectrómetro operado a uma frequência de 300.13 MHz. Foram recolhidos cerca de 200 pulsos com largura de cada 10,2 μ s, r.f. 90 °C e atraso de pulso de 12 s.

CAPÍTULO III- Apresentação e Análise dos Resultados

Neste capítulo apresentaremos todos os resultados obtidos durante a elaboração deste trabalho, bem como a respectiva análise dos mesmos.

9. Determinação do teor de humidade da pasta

Inicialmente, tal como foi referido no Capítulo II, depois de preparar a pasta, foi determinado o seu teor de humidade. Para isso, foi necessário pesar a pasta, utilizada em todos os ensaios, antes e depois de a colocar na estufa, à temperatura de 105 °C, durante 8 horas. O valor do teor de humidade foi calculado pela equação (9). Os valores das massas e do teor de humidade encontram-se na Tabela 9.1.

Tabela 9.1: Valores das massas da pasta, antes e depois de ser colocada na estufa e o teor de humidade da mesma.

Massa da pasta (g)	2,31
Massa da pasta seca (g)	2,21
Teor de Humidade (%)	4,41

10. Selecção do líquido iónico para a dissolução das hemiceluloses da pasta

Tal como já foi referido anteriormente, no Capítulo II, foram utilizados quatro líquidos iónicos diferentes, com o objectivo de saber qual deles, teria maior capacidade para dissolver a hemicelulose e a celulose. Após atingir a saturação de cada LI, relativamente à adição de hemicelulose e celulose, registaram-se os valores das massas adicionadas de ambos os polissacarídeos e calculou-se a fracção mássica de cada um deles. Foi também calculada a selectividade de cada LI relativamente à dissolução de hemicelulose, ou seja, a razão entre as fracções mássicas dos dois polissacarídeos. Na Tabela 10.1 encontram-se os valores das massas de cada LI onde se adicionou celulose (m_{LIC}) e hemicelulose (m_{LIH}), as

massas e fracções mássicas de celulose e hemicelulose e a selectividade de cada LI para a hemicelulose.

Tabela 10.1: Valores das massas de LI, massas de hemicelulose e de celulose adicionadas, fracções mássicas de hemicelulose e celulose e a selectividade

LI	m _{LIc} (g)	m _{LIH} (g)	m _{Celulose} (g)	m _{Hemicelulose} (g)	w _{Celulose}	w _{Hemicelulose}	Selectividade
[C ₂ mim][MeSO ₄]	1,0101	1,0082	0,0121	0,2423	0,0118	0,1938	16,4237
[C ₂ mim][CH ₃ CO ₂]	1,0009	1,0024	0,3754	0,2802	0,2727	0,2185	1,2481
[C ₄ mim][HSO ₄]	1,0005	1,0054	0,0019	0,0157	0,0019	0,0154	8,1053
[C ₄ mim][N(CN) ₂]	1,0077	1,0059	0,0075	0,0293	0,0074	0,0283	3,8243

De acordo com os resultados da Tabela 10.1, podemos verificar que o líquido iónico mais eficiente para a dissolução de ambos os polissacarídeos é claramente o [C₂mim][CH₃CO₂]. Apesar deste LI, dissolver maior quantidade de celulose e de hemicelulose, não foi utilizado neste trabalho, uma vez que, apresenta uma selectividade muito baixa para dissolver a hemicelulose. Optou-se por utilizar o LI [C₂mim][MeSO₄] na elaboração das restantes experiências com a pasta, uma vez que, este LI é aquele que apresenta maior selectividade para a dissolução da hemicelulose.

10.1 Teor de água nos líquidos iónicos utilizados

Para cada um dos líquidos iónicos utilizados foi determinado o teor de água. Na Tabela 10.2 encontram-se os valores referentes a este teor de água, para cada um dos quatro líquidos utilizados neste trabalho.

Tabela 10.2: Valores do teor de água em fracção mássica para cada um dos líquidos iónicos utilizados

LI	Teor de água (m/m)
[C ₂ mim][MeSO ₄]	0,00195
[C ₂ mim][CH ₃ CO ₂]	0,00248
[C ₄ mim][HSO ₄]	0,00545
[C ₄ mim][N(CN) ₂]	0,00677

Como podemos ver pela análise da Tabela 10.2, o valor do teor de água existente nestes líquidos é da mesma ordem de grandeza. Verificamos que o LI [C₄mim][N(CN)₂],

apresenta o maior valor de teor de água, enquanto que o [C₂mim] MeSO₄], apresenta o menor valor.

11. Determinação do índice de grupos carboxílicos (IGC) da pasta

11.1 Análise dos resultados obtidos no FTIR

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) é bastante útil porque permite identificar diversos materiais, sobretudo componentes de materiais lenhocelulósicos. Neste caso, recorreu-se a esta técnica para determinar IGC presentes na pasta.

Os grupos carboxílicos (COOH), são grupos ácidos, que estão presentes na celulose devido às reacções de oxidação, que ocorrem durante o processo de cozimento e branqueamento da pasta kraft e maioritariamente na hemicelulose (principalmente nas glucuronoxilanas, de unidades urónicas). A presença destes grupos representa um factor bastante importante para avaliar a qualidade das pastas e pode servir como um indício da presença de xilanas na pasta celulósica ^[47]. Pretende-se assim, quantificar a hemicelulose existente na pasta dos diversos ensaios efectuados com os líquidos iónicos. Na Tabela 11.1 podemos encontrar as principais bandas de absorção de infra-vermelho, presentes nos espectros de FTIR.

Tabela 11.1: Principais bandas de absorção IV na pasta kraft branqueada ^[49,50,51].

Nº de onda (cm ⁻¹)	Significado
897	Deformação das ligações do tipo C-H na celulose
1030	Vibração C-O, presentes na celulose e hemicelulose
1155	Vibração C-O-C, presentes na celulose e hemicelulose
1235	Anel siringil e alongação C-O, na lenhina e nas xilanas
1319	Vibração de deformação CH ₂ na celulose e vibração C-O em derivados siringil
1371	Deformação das ligações do tipo C-H na celulose e hemicelulose
1430	Deformação angular CH ₂
1640	Água absovida
1730	Elongação dos grupos C=O em COOH de xilanas
2853	Elongação assimétrica CH ₂
2900	Elongação simétrica nas ligações CH e CH ₂
3405	Elongação OH (ligações de hidrogénio intermoleculares)

Com a ajuda da Tabela 11.1 foi possível identificar os picos essenciais para se proceder à determinação do IGC. O número de onda correspondente a 2901 cm^{-1} , diz respeito à elongação simétrica nas ligações CH e CH_2 e o número de onda correspondente a 1730 cm^{-1} diz respeito à elongação das ligações C=O presentes nas xilanas (grupos COOH em unidades urónicas). Este número de onda pode ser deslocado para números muito mais baixos, perto do pico da água absorvida (com número de onda 1640 cm^{-1}), quando o grupo COOH se encontra ionizado, ou seja, em forma de sal. Para evitar esta situação, todos os ensaios com a pasta foram sempre tratados com uma solução diluída de HCl para desmineralizar a pasta. Assim, utilizando a equação (10), referida no Capítulo II, foi possível determinar o IGC para cada um dos ensaios efectuados. Nas figuras seguintes podemos visualizar três espectros FTIR, ou seja, o espectro da pasta original, na Figura 11.1, o espectro que apresenta maior IGC, na Figura 11.2 e o espectro que apresenta menor IGC, na Figura 11.3.

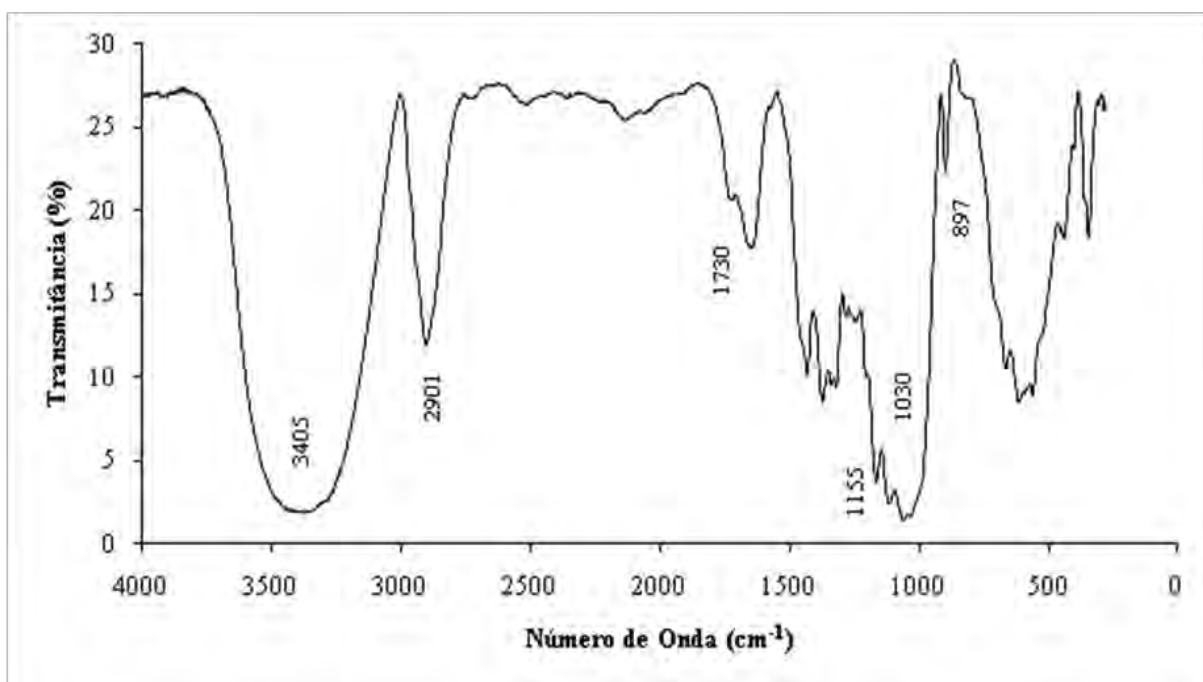


Figura 11.1: Espectro FTIR do ensaio com a pasta original.

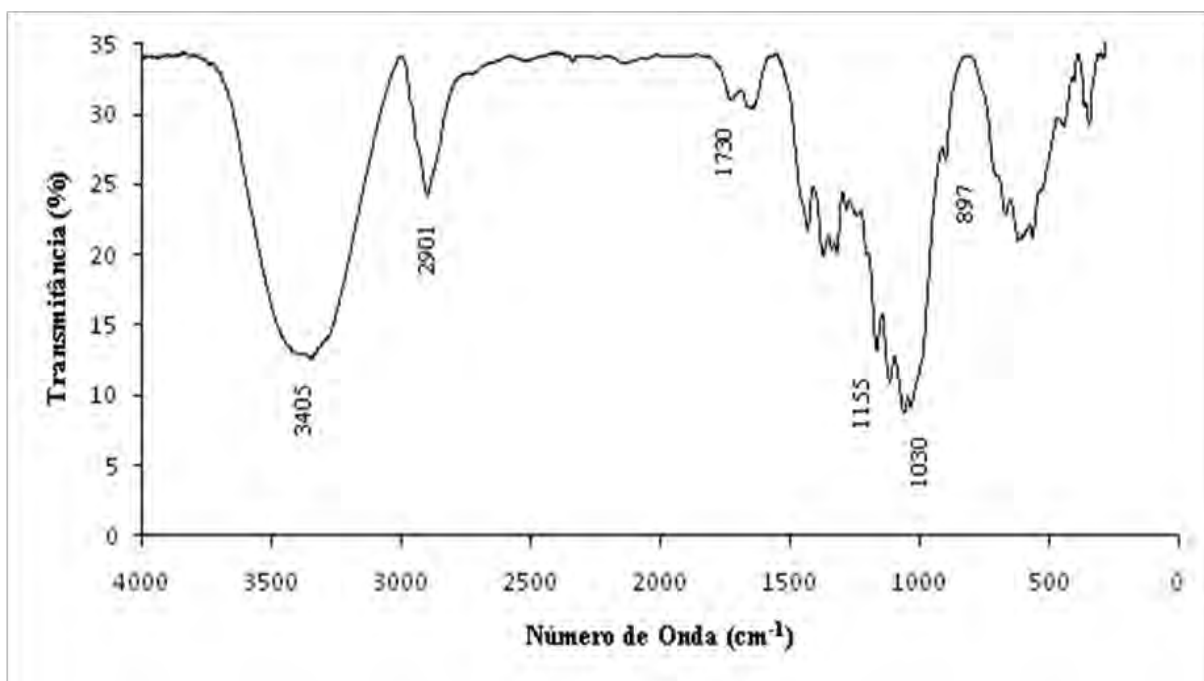


Figura 11.2: Espectro FTIR do ensaio D, com maior IGC.

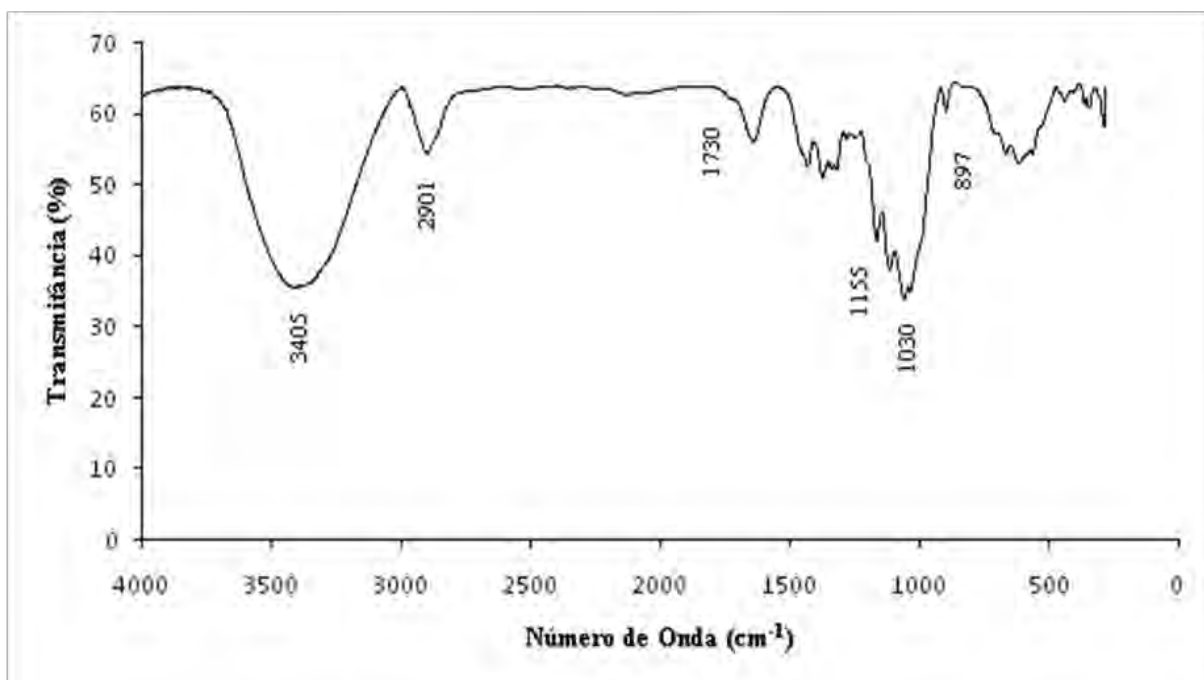


Figura 11.3: Espectro FTIR do ensaio C, com menor IGC.

Na Tabela 11.2 podemos encontrar o IGC para cada um dos ensaios efectuados, bem como as variáveis temperatura e razão pasta/LI, utilizadas neste trabalho.

Tabela 11.2: Resultados dos valores do IGC para cada um dos ensaios e para a pasta original a uma dada temperatura e razão pasta/LI.

Ensaio	T (°C)	Razão Pasta/LI	IGC
A	50	1/17,7	0,155
B	50	1/50	0,147
C	50	1/140	0,140
D	75	1/25	0,331
E	75	1/100	0,241
F	25	1/25	0,178
G	25	1/100	0,163
H	85	1/50	0,143
I	10	1/50	0,182
Pasta Original	-	-	0,465

Como podemos ver pela Tabela 11.2, o IGC presente na pasta original acidificada é igual a 0.465. Todos os ensaios efectuados apresentam valores de IGC inferiores a este valor, o que comprova, que de facto houve dissolução da hemicelulose no LI utilizado.

Para uma mesma temperatura, o IGC diminui à medida que a razão pasta/LI diminui. Verifica-se isto para as temperaturas de 50 °C, 75 °C e 25 °C.

Para uma mesma razão pasta/LI (ou seja, para uma razão 1/50), o IGC diminui à medida que a temperatura aumenta. Neste caso, podemos dizer que para uma mesma razão de pasta/LI, a hemicelulose consegue dissolver-se melhor a temperaturas mais elevadas, uma vez que, o IGC é menor, evidenciando assim menor quantidade de hemicelulose presente na pasta. No entanto, podemos também verificar que para a razão pasta/LI de 1/25 e 1/100, o IGC diminui à medida que a temperatura diminui também.

12. Metodologia de superfície de resposta

Para estudar melhor a relação entre as variáveis seleccionadas no planeamento experimental (temperatura e razão pasta/LI) e o IGC, obtido a partir da análise dos espectros de FTIR, recorreu-se à metodologia de superfície de resposta.

Esta metodologia não é mais do que um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas, bastante úteis para o desenvolvimento e otimização de variados processos. Uma vez estabelecido um dado planeamento experimental, torna-se possível estimar a superfície de resposta do sistema em questão, tendo em conta as variáveis utilizadas nesse processo. A superfície de resposta dá-nos informação acerca do funcionamento óptimo de um sistema ^[51].

Utilizando o software *Statistica* foi possível gerar gráficos a 3D para visualizar melhor a relação existente entre as variáveis e o parâmetro a otimizar (IGC).

Para criar uma função quadrática, introduziu-se os valores apresentados na Tabela 12.1. Na Figura 12.1 podemos ver o gráfico a 3D obtido para esta função.

Tabela 12.1: Valores necessários para o cálculo de uma função quadrática

T/(°C)	R	IGC	T ² /(°C) ²	R ²	T/(°C)×R
50	0,056	0,155	2500	3,19×10 ⁻³	2,825
50	0,020	0,147	2500	4,00×10 ⁻⁴	1,000
50	0,007	0,140	2500	5,10×10 ⁻⁵	0,357
75	0,040	0,331	5625	1,60×10 ⁻³	3,000
75	0,010	0,241	5625	1,00×10 ⁻⁴	0,750
25	0,040	0,178	625	1,60×10 ⁻³	1,000
25	0,010	0,163	625	1,00×10 ⁻⁴	0,250
85	0,020	0,143	7225	4,00×10 ⁻⁴	1,700
10	0,020	0,182	100	4,00×10 ⁻⁴	0,200

*
R- razão pasta/LI

A seguir encontra-se a função quadrática obtida com os valores da Tabela 12.1

$$\text{IGC}=0.1968+0.5286*\text{R}-0.0023*\text{T}-57.1945*\text{R}^2+0.0771*\text{R}*\text{T}+1.4141\text{E}-5*\text{T}^2$$

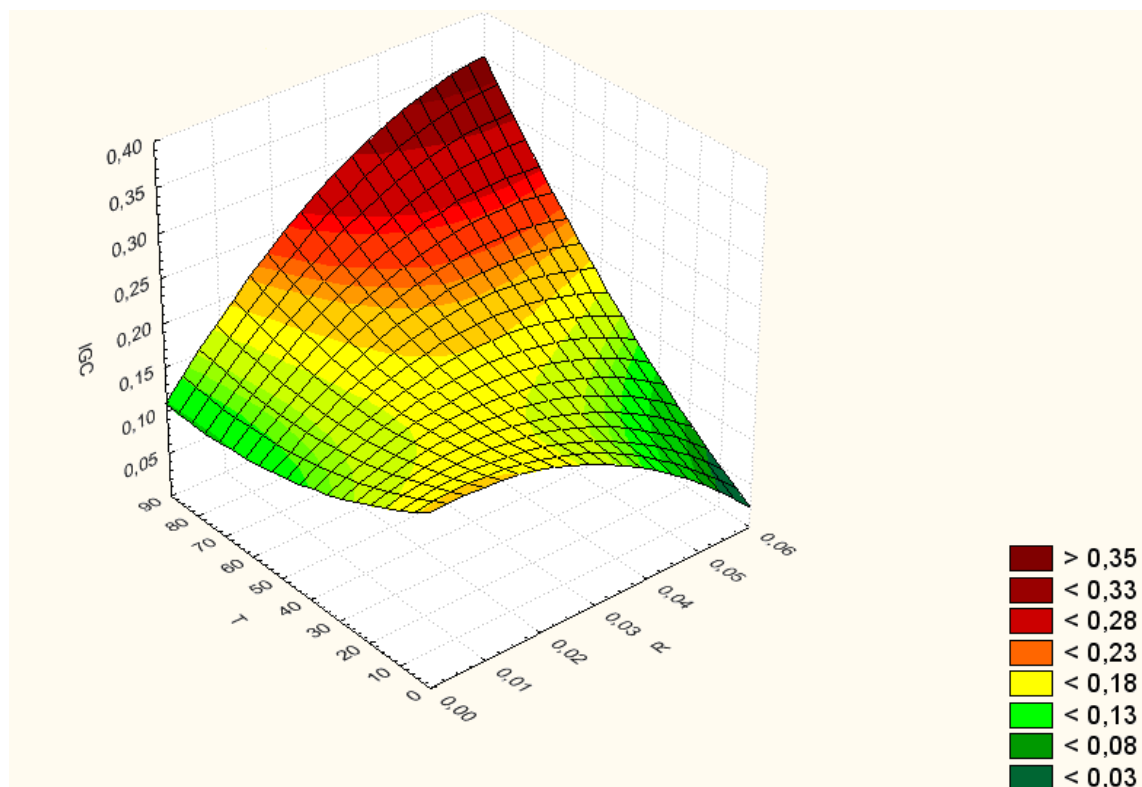


Figura 12.1:Gráfico de superfície a 3D do IGC em função das variáveis temperatura (T) e razão pasta/LI (R).

Um dos interesses deste trabalho é conseguir dissolver selectivamente a hemicelulose presente na pasta, no LI. E como já foi referido anteriormente, o IGC permite quantificar essa hemicelulose retirada da pasta. Pretende-se assim, obter valores de IGC, mais baixos possíveis, para uma gama de temperaturas e razões pasta/LI. Pois quanto menor for o valor do IGC, presente na pasta, maior será a quantidade de hemicelulose dissolvida no LI.

Analisando o gráfico de superfície a 3D (Figura 12.1), podemos verificar que para elevadas temperaturas e elevadas razões pasta/LI, obtemos valores de IGC elevados. Então a gama de temperaturas acima dos 50 °C e razões acima de 0.04, não são de grande interesse para este caso de estudo. No entanto, podemos também verificar que o IGC é bastante baixo, quando temos temperaturas elevadas e razões baixas, ou temperaturas baixas e razões elevadas. Ou seja, é interessante trabalhar com uma gama de temperaturas acima dos 50 °C e com razões abaixo dos 0.02, ou então, trabalhar com uma gama de temperaturas abaixo dos 50 °C e com razões acima de 0.04.

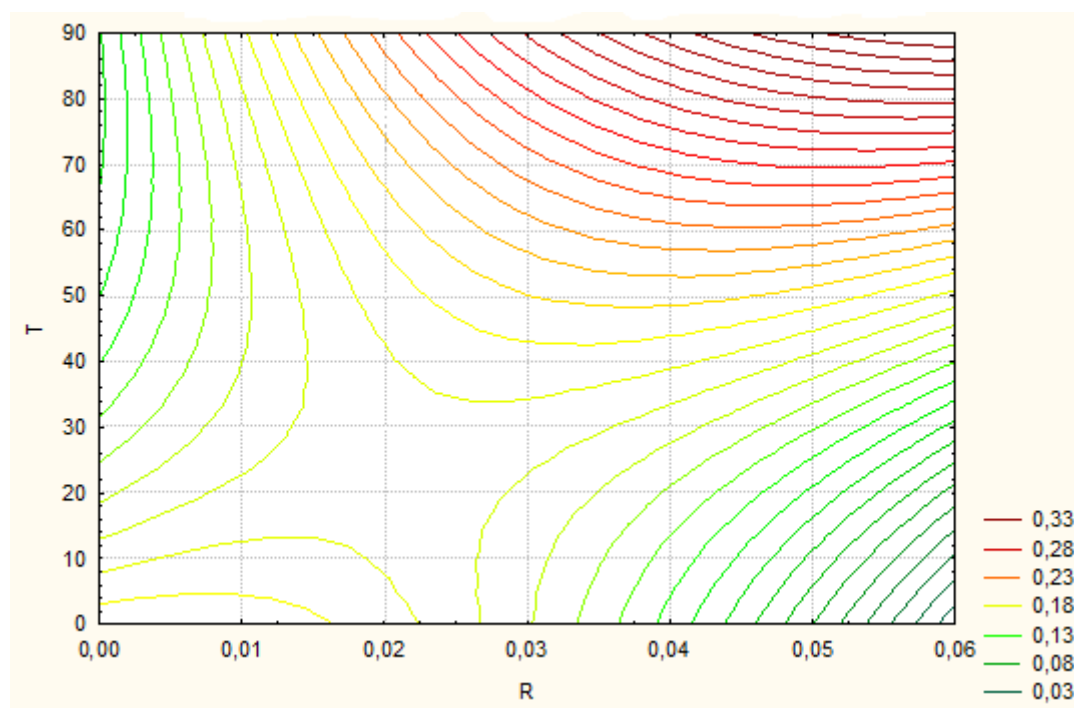


Figura 12.2:Gráfico a 3D do IGC em função das variáveis temperatura (T) e razão pasta/LI (R).

Na Figura 12.2 temos outro tipo de gráfico, com os mesmos dados, que nos permite tirar análises semelhantes ao caso da figura anterior.

Um factor importante a ter em conta para a selecção de temperaturas elevadas, é o gasto energético que isso implica. Neste caso a melhor opção é escolher temperaturas numa gama mais baixa e razões numa gama mais elevada.

Foi também realizada uma análise estatística para ver se o modelo utilizado neste trabalho seria o mais adequado. Na Tabela 12.2 podemos ver esses valores.

Tabela 12.2: Valores resultantes da análise estatística efectuada para o caso de estudo, Modelo SS vs Modelo SS Residual

VD	R M	R ² M	R ² A	Modelo SS	Modelo df	Modelo MS	Residual SS	Residual df	Residual MS	F	p
IGC	0.6103	0.3724	-0.6736	0.0116	5.000	0.0023	0.0195	3.000	0.0065	0.3560	0.8525

*VD- Variável Dependente
R M- Valor de R Múltiplo
R² M- Valor de R² Múltiplo
R² A- Valor de R² Ajustado

Como podemos ver pela Tabela 12.2 o valor residual R é igual a 0.610. Não é um bom valor. O modelo aplicado neste caso não é de todo o melhor.

13. Composição química da pasta

Para determinar a composição química da pasta foi necessário proceder à identificação e quantificação dos monossacarídeos presentes e correlacionar os valores obtidos com os teores de xilana analisadas por IV. Foram assim analisadas três amostras diferentes, ou seja, a amostra com a pasta original, a amostra com maior IGC (pasta D) e a amostra com menor IGC (pasta C). Na Tabela 13.1 podemos encontrar os resultados obtidos para os três tipos de pastas analisadas.

Tabela 13.1: Quantidade de monossacarídeos presentes na pasta original e nas pastas C e D.

Tipo de pasta	Monossacarídeos % (m_m/m_{Tm})	
	Glucose	Xilose
original	80,8	19,3
pasta C	88,0	11,9
pasta D	83,1	16,9

Nas três análises efectuadas podemos verificar que os monossacarídeos predominantes são claramente a glucose (presente em maior quantidade) e a xilose. Na pasta original, podemos ver que a glucose está presente em 80.8 % e a xilose em 19,3 %. Podemos então dizer que as hemiceluloses presentes na pasta são xilanas de acordo com a literatura ^[47]. Na pasta C, a glucose está presente em 88,0 % e a xilose em 11,9 % e na pasta D, a glucose está presente em 83,1 % e a xilose em 16.9 %.

A análise química efectuada a estas três pastas, veio confirmar os resultados obtidos anteriormente pela técnica FTIR. Quando comparamos as pastas C e D com a pasta original, verificamos que houve não só alteração na quantidade de glucose, como houve também alteração na quantidade de xilose. De facto, a pasta C, ou seja, a pasta que tem menor quantidade de hemicelulose, apresenta menor quantidade de xilose (11,9 %). Ao contrário, a pasta D, que tem maior quantidade de hemicelulose, apresenta maior quantidade de xilose (16,9 %). Na Tabela 13.2 encontram-se os valores da quantidade de xilose e do IGC para cada uma das pastas analisadas. Assim, podemos traçar uma curva da dependência do teor de xilanas nas pastas e os IGC correspondentes (Figura 13.1). Pode dizer-se que IGC e o teor de xilanas em cada uma das pastas, são directamente

proporcionais. Estes resultados vieram confirmar, que a metodologia escolhida é adequada para este trabalho. Ou seja, o IGC determinado para cada uma das pastas é coerente com os resultados obtidos na análise química das mesmas.

Tabela 13.2: Valores da quantidade de xilose e do IGC para a pasta original e para as pastas C e D

Tipo de Pasta	% Xilose	IGC
original	19,3	0,465
pasta D	16,9	0,331
pasta C	11,9	0,140

Na Figura 13.1 podemos ver a representação gráfica da xilose e do IGC para cada uma das três pastas analisadas e o respectivo ajuste linear.

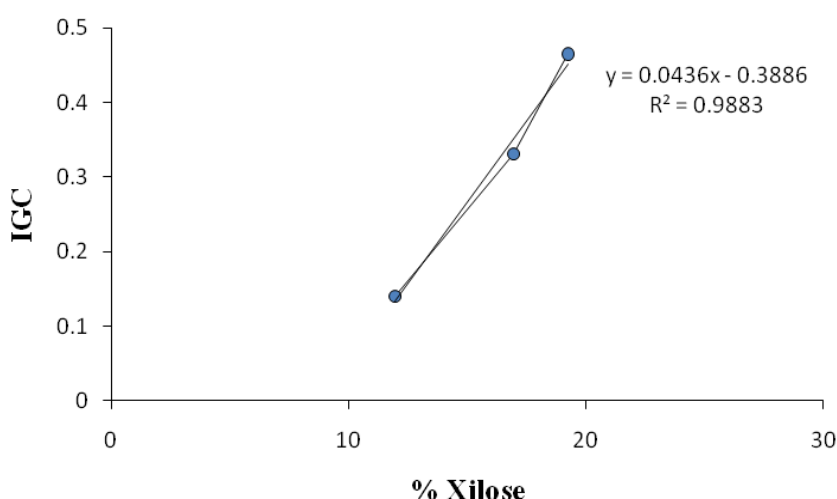


Figura 13.1: Representação gráfica da quantidade de xilose de cada uma das três pastas analisadas em função do IGC.

A análise do gráfico, da Figura 13.1 permite ver que o IGC aumenta à medida que a quantidade de xilose presente na pasta aumenta também. Pode-se então dizer que, o IGC é directamente proporcional à quantidade de xilose.

14. Extracção das hemiceluloses do líquido iónico

A extracção da hemicelulose do LI foi bastante difícil de realizar. A quantidade de hemicelulose presente no LI era bastante pequena, e além disso, mesmo depois de terem sido efectuadas várias lavagens com o solvente acetona, ainda havia vestígios de LI, no tubo com a amostra. Infelizmente esta extracção não foi conseguida.

14.1 Análise do espectro RMN ^1H

O espectro RMN ^1H , obtido para a amostra que se conseguiu extrair do LI pode ser visualizado na Figura 14.1.

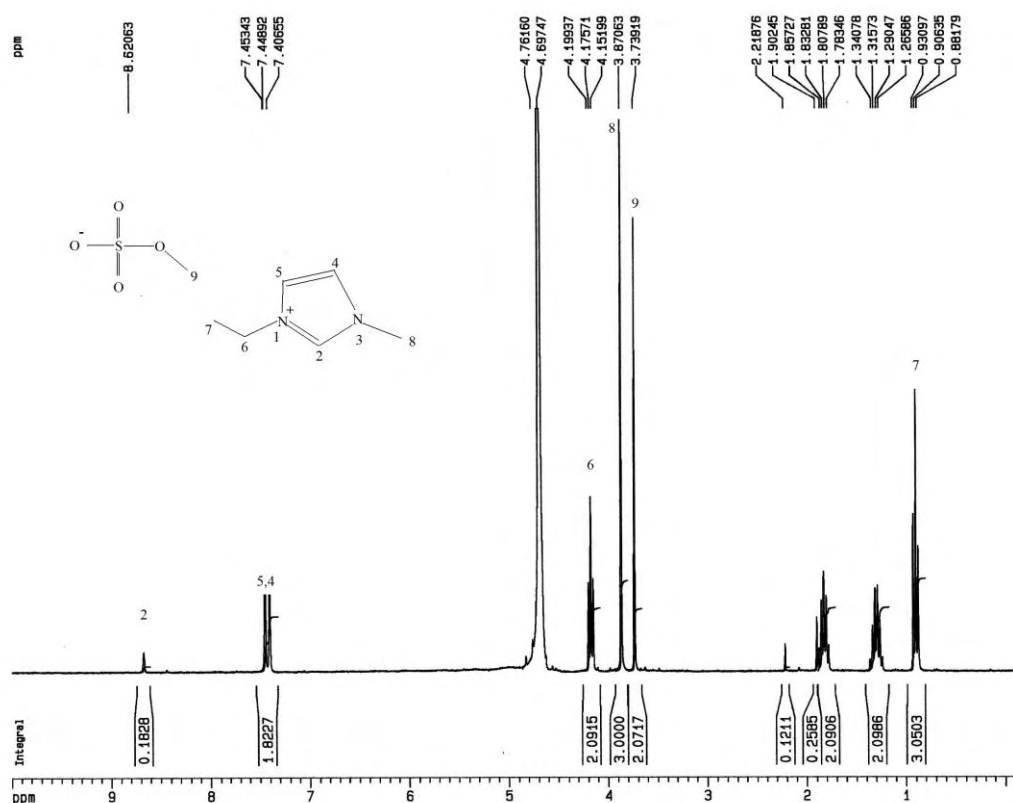


Figura 14.1: Espectro de RMN ^1H obtido para a amostra extraída do LI.

A análise do espectro de RMN ^1H , obtido na Figura 14.1, revela claramente a presença de LI $[\text{C}_2\text{mim}][\text{MeSO}_4]$. O número de sinais obtidos no espectro RMN ^1H indica quantos tipos de prótons diferentes estão presentes na amostra analisada^[53]. Assim de acordo

com a literatura, identificam-se na Figura 14.1, os seguintes sinais indicativos da presença do LI: a $\delta=3.7$ (3H), a $\delta=3.8$ (3H), a $\delta=4.1$ (2H), a $\delta=0.9$ (3H), a $\delta=8.6$ (1H) e a $\delta=7.4$ (1H). O sinal a $\delta=4.7$ indica a presença de água. Há um ligeiro ruído para desvios químicos entre 3.3 e 5.5, no entanto, a quantidade de LI é bastante superior, não permitindo a identificação desses picos.

Na Figura 14.2 está representado o espectro referente à xilose isolada da pasta kraft, da madeira de *Eucalyptus globulus* retirado da bibliografia, ou seja, o que deveria ter sido obtido nesta parte do trabalho, se a recuperação da hemicelulose do LI fosse bem sucedida. De facto, o espectro da Figura 14.1 não tem qualquer semelhança com este, o que comprova, não existir hemicelulose presente nesta amostra de análise de RMN, mas sim LI apenas.

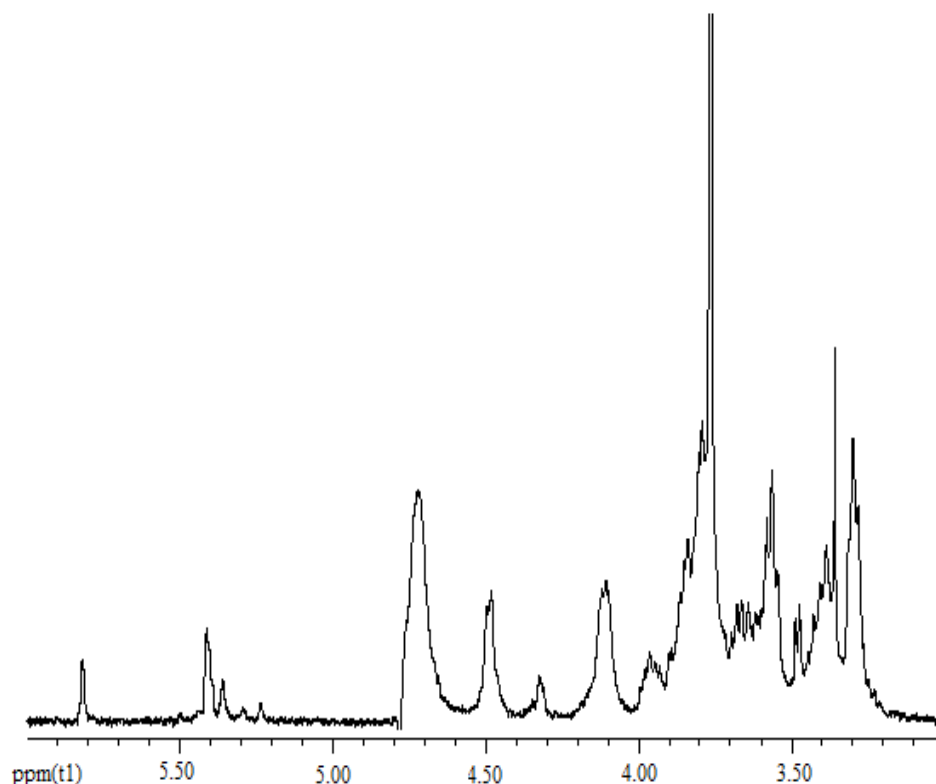


Figura 14.2: Espectro de RMN ^1H de xilana isolada da pasta kraft da madeira de *Eucalyptus globulus* obtido na literatura ^[53].

CAPÍTULO IV- Conclusão

Actualmente existe bastante informação, nomeadamente, na literatura para a dissolução de polissacarídeos (principalmente a celulose) em LI(s). No entanto, a extracção de hemiceluloses com estes líquidos é ainda um assunto pouco estudado. Mesmo assim, este trabalho, permitiu tirar algumas conclusões relativas à extracção deste polissacarídeo.

Foram seleccionados quatro líquidos iónicos, todos eles com capacidade para dissolver a hemicelulose e a celulose, e chegou-se à conclusão que o melhor para dissolver ambos os polissacarídeos era sem dúvida, o $[C_2mim][CH_3CO_2]$. Verificou-se assim, que cerca de 1 g deste LI conseguiu dissolver 0,375 g de celulose e 0,280 g de hemicelulose. Apesar deste LI ser bastante eficiente, no que respeita à solubilidade de ambos os polissacarídeos, apresentava baixa selectividade para a dissolução da hemicelulose. Por este motivo, optou-se por utilizar um outro LI, ou seja o $[C_2mim][MeSO_4]$, que embora não apresentasse uma capacidade de dissolução tão grande (pois 1 g deste LI dissolveu 0,242 g de hemicelulose) como a do $[C_2mim][CH_3CO_2]$, mas apresenta maior selectividade para a dissolução do polissacarídeo pretendido. Depois de seleccionar o LI, realizou-se um planeamento experimental com nove ensaios, tendo como variáveis de estudo a temperatura e a razão mássica pasta/LI.

Com o objectivo de quantificar a hemicelulose, ainda existente na pasta depois de ter estado 15 horas no LI, recorreu-se à espectroscopia FTIR, bastante utilizada para identificar diversos materiais, sobretudo materiais lenhocelulósicos. Sendo assim, foi possível determinar o IGC presente na pasta, para cada um dos ensaios. Comparando estes resultados obtidos do IGC com IGC da pasta original, concluiu-se que de facto, houve dissolução de hemicelulose da pasta no LI.

Para melhor estudar a relação entre as variáveis seleccionadas para o planeamento experimental e o IGC, utilizaram-se metodologias de superfície de resposta. Assim, foi possível concluir que para elevadas temperaturas e elevadas razões pasta/LI, obtemos elevados valores de IGC. Portanto, utilizar temperaturas acima dos 50 °C e razões acima de 0,04, não são de grande interesse para este caso de estudo.

No entanto, podemos também concluir que o IGC é bastante baixo, quando temos temperaturas elevadas e razões baixas, ou temperaturas baixas e razões elevadas. Ou seja,

para este trabalho, é favorável utilizar temperaturas acima dos 50 °C e razões abaixo dos 0,02, ou então, utilizar temperaturas abaixo dos 50 °C e razões acima de 0,04. Para confirmar os resultados obtidos no FTIR, determinou-se a composição química da pasta, através da análise de GC. Esta técnica permitiu fazer a identificação e quantificação dos monossacarídeos presente na pasta. Foram realizados três ensaios, referentes à pasta original, à pasta com maior IGC e à pasta com menor IGC. Desta análise concluiu-se que os monossacarídeos predominantes são claramente a glucose (presente em maior quantidade) e a xilose, o que leva a dizer que as hemiceluloses presentes são xilanas. Para a pasta original, a glucose esta presente em 80,8 % e a xilose em 19,3 %. No caso da pasta com menor IGC a glucose está presente em 88,0 % e a xilose em 11,9 %. Na pasta com maior IGC a glucose, está presente em 83,1 % e a xilose em 16,9 %. Estes resultados permitem concluir que, a pasta com menor IGC, ou seja, a pasta que tem menor quantidade de hemicelulose, apresenta também menor quantidade de xilose. Ao contrário, a pasta com maior IGC, ou seja, a que tem maior quantidade de hemicelulose, apresenta igualmente maior quantidade de xilose. Outra parte interessante deste trabalho foi realizar a extracção da hemicelulose do LI, que infelizmente não foi conseguida. Recorreu-se à análise de RMN ^1H para obter os resultados. Esta extracção foi bastante difícil de realizar, uma vez que a quantidade de hemicelulose a recuperar era muito pequena.

Embora com este trabalho tenha sido possível efectuar a extracção das hemiceluloses da pasta kraft, com os LI(s) utilizados, não foi no entanto, possível proceder à sua recuperação. Como trabalhos futuros, deveria fazer-se a optimização deste processo de recuperação, assim como estudar novas variáveis, como por exemplo o tempo, uma vez que, só a temperatura e a razão pasta/LI é que foram estudadas no presente trabalho. Seria também interessante testar novos LI(s) capazes de dissolver a hemicelulose.

Bibliografia

- [1] Rowell Roger M., *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, CRS, Press, (2005)
- [2] Sjöström E. Wood and Alén Raimo, *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, Springer, (1999)
- [3] Hoadley R. Bruce, *Understanding Wood: A Craftsman's Guide to Wood Technology*, Taunton Press, (2000)
- [4] Sjöström E., *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic Press, 1993
- [5] Lewin Menachem, Goldstein Irving S., *Wood Structure and Composition*, Marcel Dekker, Inc, (1991)
- [6] William C. Dickison, *Integrative Plant Anatomy*, Academic Press, (2000)
- [7] Consultado em 14-11-2008, URL: <http://www.intecol.net/>
- [8] Fengel D., Wegener G., *Wood: Chemistry, Ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter, (1984)
- [9] Sixta Herbert, *Handbook of pulp*, Wiley-VCH, 2006
- [10] Shengdong Zhu, Yuanxin Wu, Qiming Cheng, Ziniu Yu, Cunwen Wang, Shiwei Jin, Yigang Ding and Gang Wu., *Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review*, Green Chem., 8, 325-327, (2006)
- [11] Smook, Gary. A., *Handbook for Pulp and Paper Technologists* 3rd edition, Angus Wilde Publications Inc, Vancouver, (2002)
- [12] Stöcker, Michael, *Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials*, Angew.Chem.Int.Ed. 47, 9200-9211, (2008)
- [13] Dumitriu Severian, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, CRC Press, (2004)
- [14] N. Carlos Pascoal, E. Dmitry, P. Paula, S. Armando, F. Carmen, *Química da madeira de Eucalyptus globulus: Especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento*, Universidade de Aveiro, (2003)

- [15] T.M.Grace, E.W.Malcolm. *Pulp and Paper Manufacture* 3rd Edition, Volume 5, Canadian Pulp& Paper Association, (1989)
- [16] R. John Christopher, *The Chemistry of Paper*, Royal Society of Chemistry, (1996)
- [17] Sixta Herbert, *Review/Environmental Engineering and Management*, Journal 6, 2, 165-167, (2007)
- [18] N. Roberta Maria Salvador, N. Fabiana Maria Salvador, T. Elias Basile. *Estudo de diferentes processos de obtenção de pasta celulósica para fabricação de papel*, Revista Ciências & Tecnologia, (2007)
- [19] C. Fadi S., Ragauskas Arthur J., *Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry*, Industrial Crops and products; 131-141, (2004)
- [20] Santiago A.S., N. Carlos. Pascoal, *Eucalyptus globulus kraft process modifications: Effect on pulping and bleaching performance and papermaking properties of bleached pulps*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 83,1298-1305, (2008);
- [21] J. Helena Lúcia, F. Celso E.B.,Frizzo Sónia M.B., *Adição de Antraquinona na polpação Alcalina de Eucalyptus saligna*, Ciência florestal, 10, 31-37, (2000)
- [22] K. S., Kayrak-Talay D., Akman U., Hortaçsu O., *A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications*, J. of Supercritical Fluids 43, 150-180, (2007)
- [23] Chiappe C., Pieraccini D., *Ionic liquids: solvents properties and organic reactivity*, Journal of physical Organic Chem., 18, 275-297, (2005)
- [24] F., Mara G., C. Pedro J., G. Ramesh L., M. Isabel M., S. Luís M. N. B. F., C. João A. P. *Mutual Solubilities of Water and the [C_nmim][Tf₂N] Hydrophobic Ionic Liquids* , J. Phys. Chem. B., 112, 1604–1610, (2008)
- [25] Marsh K.N., Boxall J.A. , Lichtenthaler R., *Room temperature ionic liquids and their mixtures-a review*, Science Direct, , 93-98, (2004)
- [26] El Seoud Omar A., Koschella A., Fidale Luzmila C., Dorn S., Heinze T., *Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities*, American Chemical Society, Biomacromolecules, 8, 9, (2007)
- [27] Przybysz K. Drzewinska E, Stanislawska A., Wysocka-Robak A., *Ionic liquids and paper*, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 4599-4604, (2005)
- [28] D. Kun, Z. Suojiang, W. Daxi, Y. Xiaoqian *Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids*, J. Phys. Chem. A, 110 , 9775–9782, (2006)

- [29] F. Christopher P., C. Jacob M., Hert Daniel G., Aki Sudhir N. V. K., Brennecke Joan F., *Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids*, J. Chem. Eng. Data, , 49, 954–964, (2004)
- [30] Z. Hua, X. Shuqian, M. Peisheng, *Use of ionic liquids as ‘green’ solvents for extractions-Review*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 80, 1089-1096, (2005)
- [31] K. Mihkel, A. Jared Lee, *Ionic Liquids in Chemical Analysis*, CRC Press, 2008
- [32] Liu C.F., Sun R.C., Zhang A.P., Ren J.L., Wang X.A., Qin M.H., Chao Z.N. Luo W., *Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using a ionic liquid as reaction medium*, Carbohydrate Research 342, 919-926, (2007)
- [33] C. Christian, F. Ulrich and Hungerbühler K., *What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents*, Green Chem., 9, 927-934, (2007)
- [34] W. Peter, W. Thomas *Ionic Liquids in Synthesis* Wiley-VCH, (2006)
- [35] W. John S., *Properties of ionic liquid solventes for catalysis*, Journal of molecular catalysis A: Chemical, 214, 11-17, (2004)
- [36] D. Paul J., Geldbach Tilmann J., *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids*, Springer Science & Business, (2005)
- [37] M. Saravanababu, L. Robert J., *Ionic liquids in carbohydrate chemistry-Current trends and future directions*, Current organic synthesis, 2, 437-451, (2005)
- [38] R. Richard C., S. Richard P., R. Robin D., Moyna Guilhermo, *Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: $\alpha^{13}\text{C}$ and $^{35/37}\text{Cl}$ NMR relaxation study on model systems*, Chem Commun, , 1271-1273, (2006)
- [39] Tunc M. Sefik Heiningen Adriaan R.P.van, *Hemicellulose extraction of mixed southern harwood with water at 150°C: effect of time*, Ind. Eng. Chem. Res., , 47, 7031-7037, (2008)
- [40] S. Richard P., S. Scott K., Holbrey John D., R. Robin D., *Dissolution of cellulose with ionic liquids*, J. Am. Chem. Soc., 124, 4974-4975, (2002)
- [41] Z. Shengdong, *Perspective use of ionic liquids for the efficient utilization of lignocellulosic materials*, J. Chem. Technol. Biotechnol 83, 777-779, (2008)

- [42] L. Changzhi, W. Qian Zhao Zonghao K., *Acid in ionic liquid: An efficient system for hydrolysis of lignocelluloses*, Green Chem., 10, 177-182, (2008)
- [43] H. Thomas, L. Tim, *Interaction of ionic liquids with polysaccharides 5. Solvents and reaction media for the modification of cellulose*, Bio Resources, 3, 576-601, (2008)
- [44] Z. Hua, Baker Gary A., S. Zhiyan, Olubajo Olarongbe, C. Tanisha, Peters Darkeysha, *Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates*, Green Chemistry, 10, 696-705, (2008)
- [45] K. Jun-ichi, M. Masa-aki, K. Yoshiro, *A facile preparation of gel materials from a solution of cellulose in ionic liquid*, Carbohydrate Research 343, 769-772, (2008)
- [46] F. Yukinobu, H. Kensaku, W. Masahisa, O. Hiroyuki, *Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions required factors for anions*, Green Chemistry, 10, 44-46, (2008)
- [47] Bhardwaj N.K., Duong T.D., Hoang V., Nguyen K.L., *Determination of fiber charge components of Lo-Solids unbleached kraft pulps*, J. Colloid Interface Sci., 274, 543-549, (2004)
- [48] Bikales, N.M.; Segal, L., *Cellulose and Cellulose Derivatives –Part IV*, John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos da América, (1971)
- [49] K. Ursula, *Wood Production, Wood Technology, and Biotechnology Impacts*, Universitäts-Verlag Göttingen, (2007)
- [50] A. N. Zenat, Essams. ABD El-Sayed, *IR and X-ray of Non Conventional Pulping Methods for Production of High Efficiency Pulp*, International Journal of Polymeric Materials, 48, 393-423, (2001)
- [51] M. Raymond H., M. Douglas C., Anderson-Cook Chiristine M. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., (2009)
- [52] E. Dmitry V., Daniel, A.I.D, N. Carlos Pascoal., *Determination of Hexenuronic Acid and Residual Lignin in Pulps by UV Spectroscopy in Cadoxen Solutions*, Journal of Pulp and Paper Science, 28, 189-192, (2002)
- [53] Carey Francis A., *Organic Chemistry*, McGraw-Hill (2003)

Anexos

Anexo A

Nesta parte podemos encontrar todas as tabelas necessárias para os resultados obtidos.

Tabela A.1: Tabela auxiliar para a determinação do teor de humidade da pasta.

Massa da caixa de Petri (g)	50,2961
$\pm 0,0001\text{g}$	
Massa da caixa de Petri + pasta (g)	52,6118
$\pm 0,0001\text{g}$	
Massa da caixa de Petri + pasta seca (g)	52,5097
$\pm 0,0001\text{g}$	
Massa da pasta (g)	2,3157
$\pm 0,0001\text{g}$	
Massa da pasta seca (g)	2,2136
$\pm 0,0001\text{g}$	

Tabela A.2: Tabela auxiliar para a selecção do LI a utilizar para a dissolução de hemicelulose.

LI	$m_{LI}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$m_{TI}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$m_{TF}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$m_{\text{Hemicelulose}}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$W_{\text{Hemicelulose}}$
[C ₂ mim][MeSO ₄]	1,0082	13,9963	14,2386	0,2423	0,1938
[C ₄ mim][HSO ₄]	1,0054	13,6116	13,6273	0,0157	0,0154
[C ₄ mim][N(CN) ₂]	1,0059	13,9466	13,9759	0,0293	0,0283
[C ₂ mim][CH ₃ CO ₂]	1,0024	14,0343	14,3145	0,2802	0,2185

Tabela A.3: Tabela auxiliar para a selecção do LI a utilizar para a dissolução de celulose.

LI	$m_{LI}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$m_{TI}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$m_{TF}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$m_{\text{Celulose}}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	W_{Celulose}
[C ₂ mim][MeSO ₄]	1,0101	13,8020	13,8141	0,0121	0,0118
[C ₄ mim][HSO ₄]	1,0005	13,8555	13,8574	0,0019	0,0019
[C ₄ mim][N(CN) ₂]	1,0077	13,4655	13,4730	0,0075	0,0074
[C ₂ mim][CH ₃ CO ₂]	1,0009	14,1191	14,4945	0,3754	0,2727

Tabela A.4: Tabela auxiliar para o cálculo do teor de água nos líquidos iônicos utilizados.

LI	$m_{\text{SSLi}}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$m_{\text{SCLi}}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$m_{\text{Li+H}_2\text{O}}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	Teor de água (m/m)
[C ₂ mim][MeSO ₄]	29,2142	29,2377	0,0235	$4,59 \times 10^5$	0,00195
[C ₄ mim][HSO ₄]	29,2076	29,2913	0,0837	$4,57 \times 10^4$	0,00545
[C ₄ mim][N(CN) ₂]	29,2135	29,3019	0,0884	$5,99 \times 10^4$	0,00677
[C ₂ mim][CH ₃ CO ₂]	29,2030	29,3169	0,1138	$2,82 \times 10^4$	0,00248

Tabela A.5: Tabela com os valores das massas de LI e pasta utilizada na realização dos ensaios.

Ensaio	$m_{\text{LI}}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$	$m_{\text{P}}/(\text{g})$ $\pm 0,0001\text{g}$
A	5,0040	0,2833
B	5,0084	0,1016
C	5,0011	0,0356
D	5,0013	0,2008
E	5,0029	0,0501
F	5,0028	0,2001
G	5,0027	0,0506
H	5,0062	0,1003
I	5,0030	0,1001

Anexos B

Nesta parte do trabalho podemos encontrar os restantes espectros de FTIR das amostras analisadas.

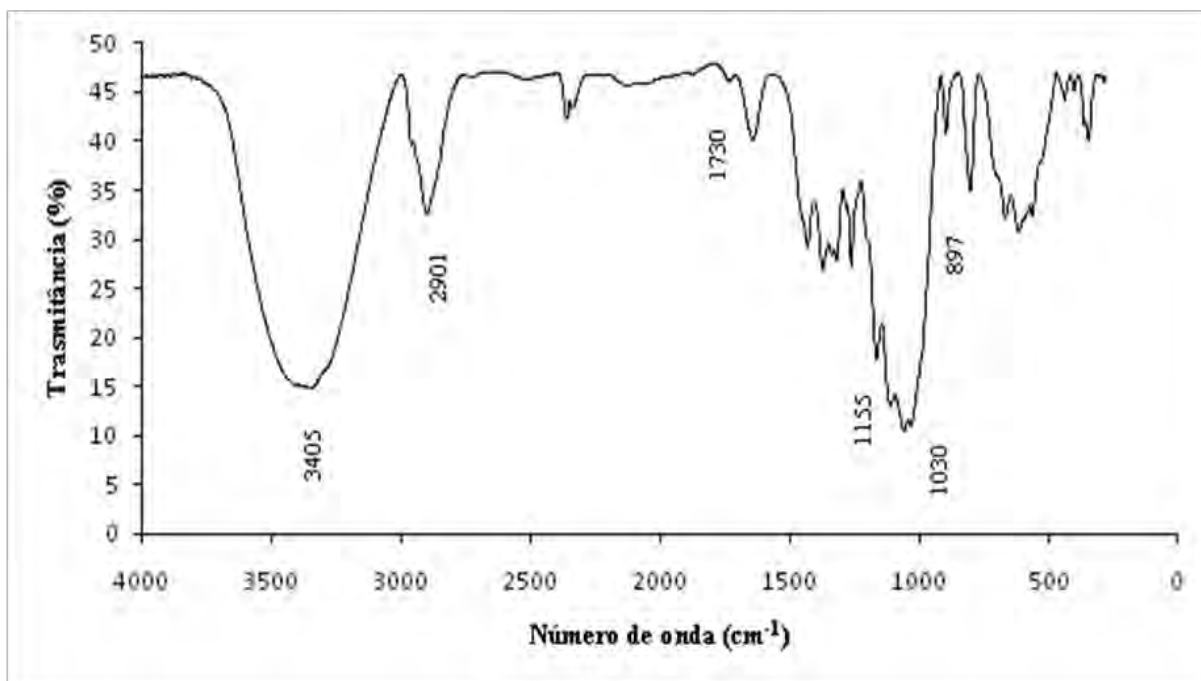


Figura B.1: Espectro FTIR do ensaio A.

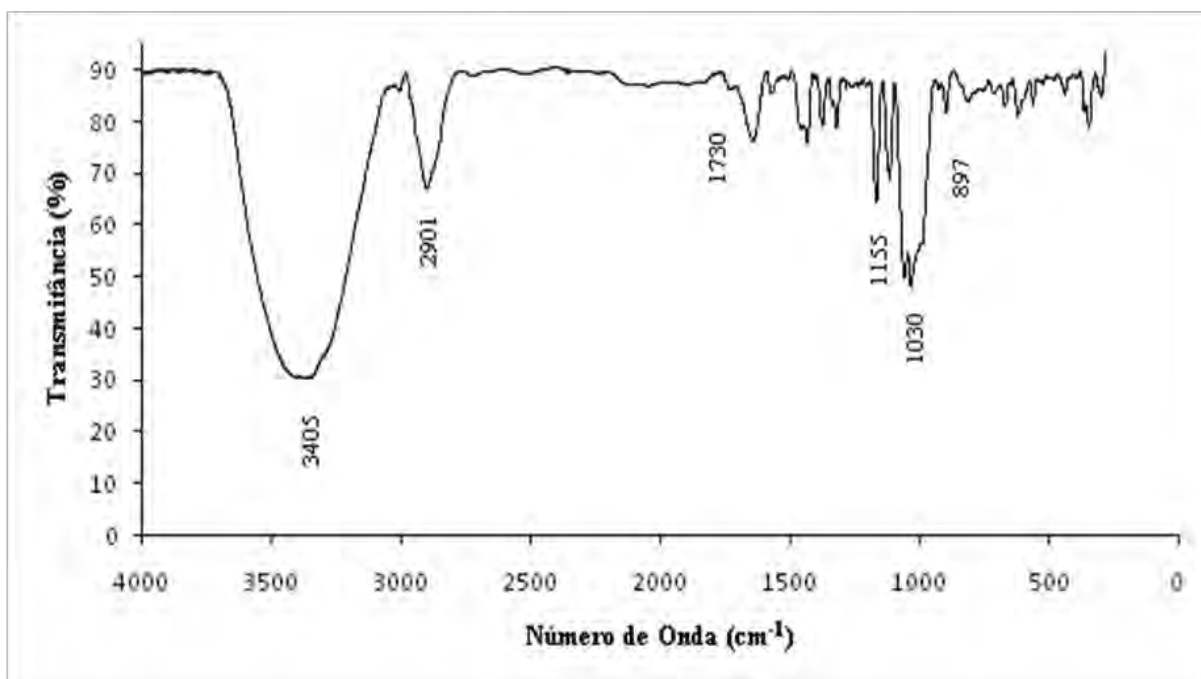


Figura B.2: Espectro FTIR do ensaio B.

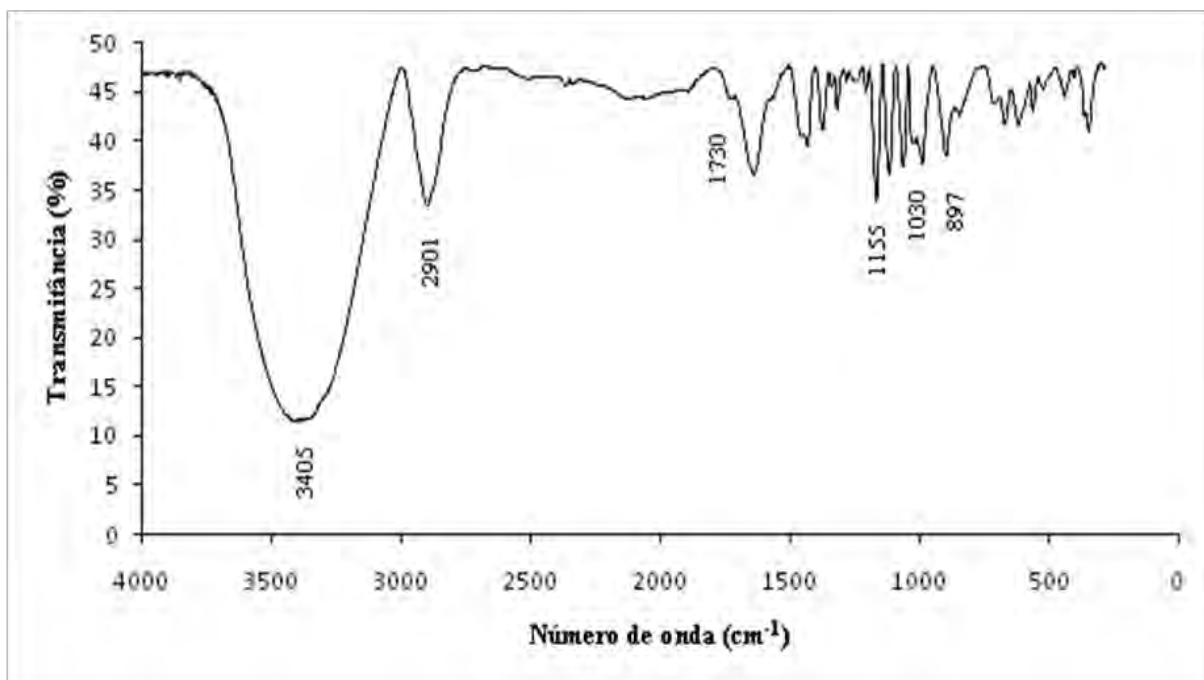


Figura B.3: Espectro FTIR do ensaio E.

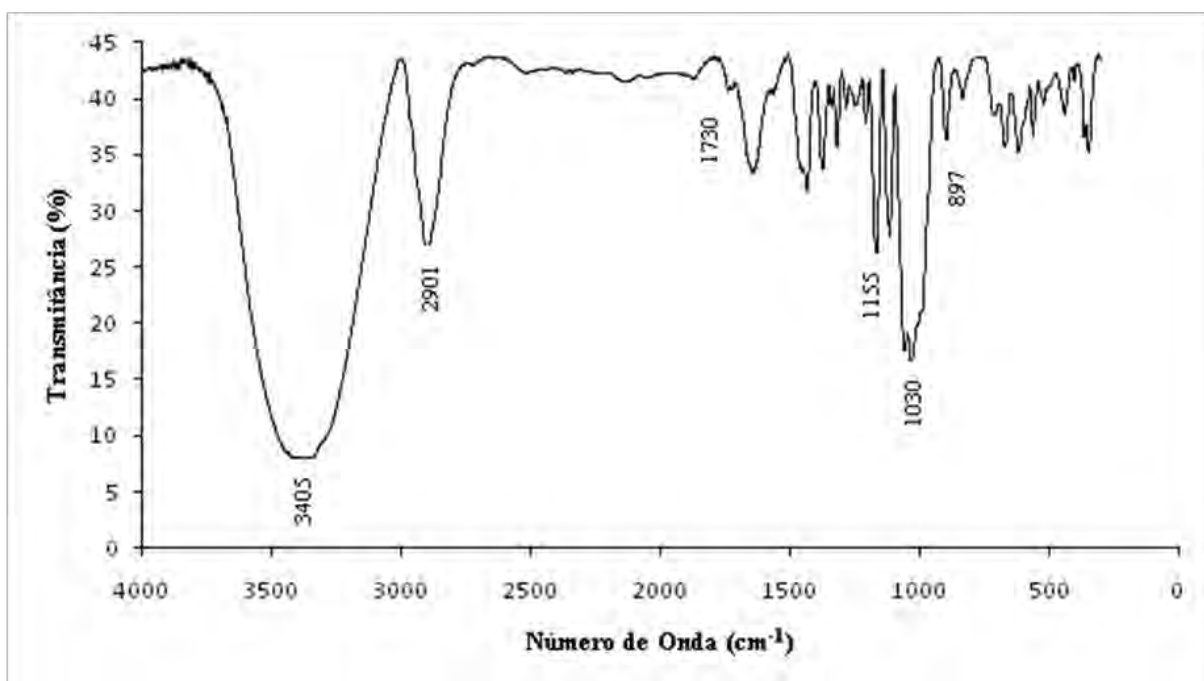


Figura B.4: Espectro FTIR do ensaio F.

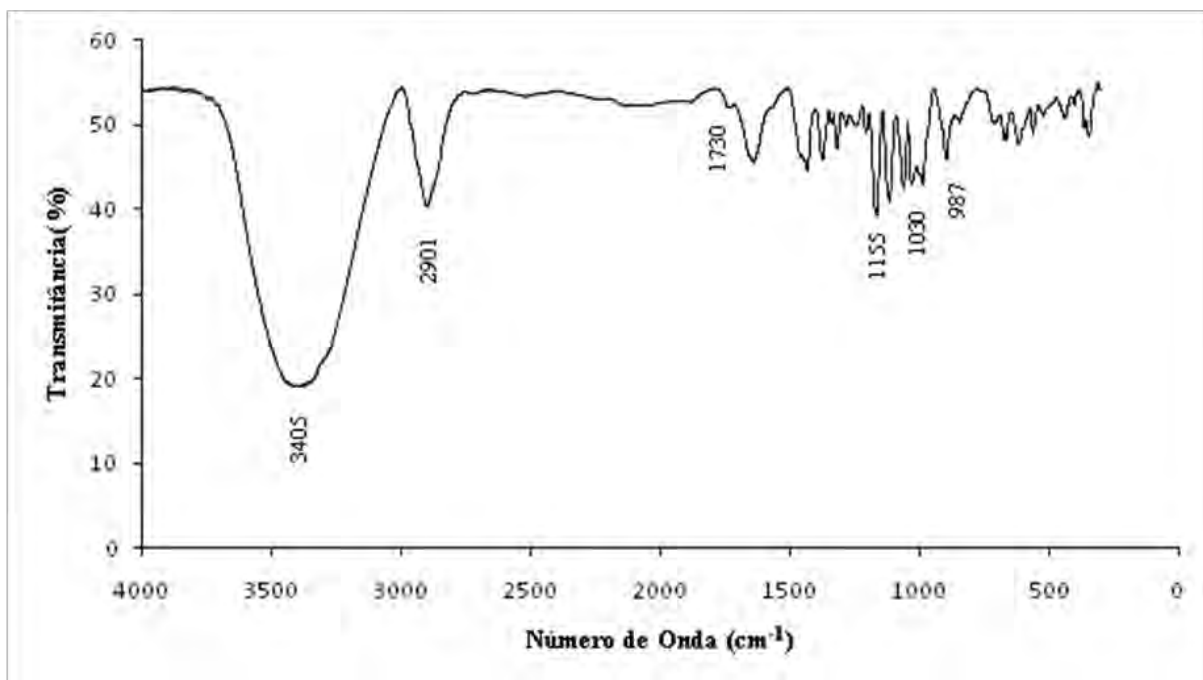


Figura B.5: Espectro FTIR do ensaio G.

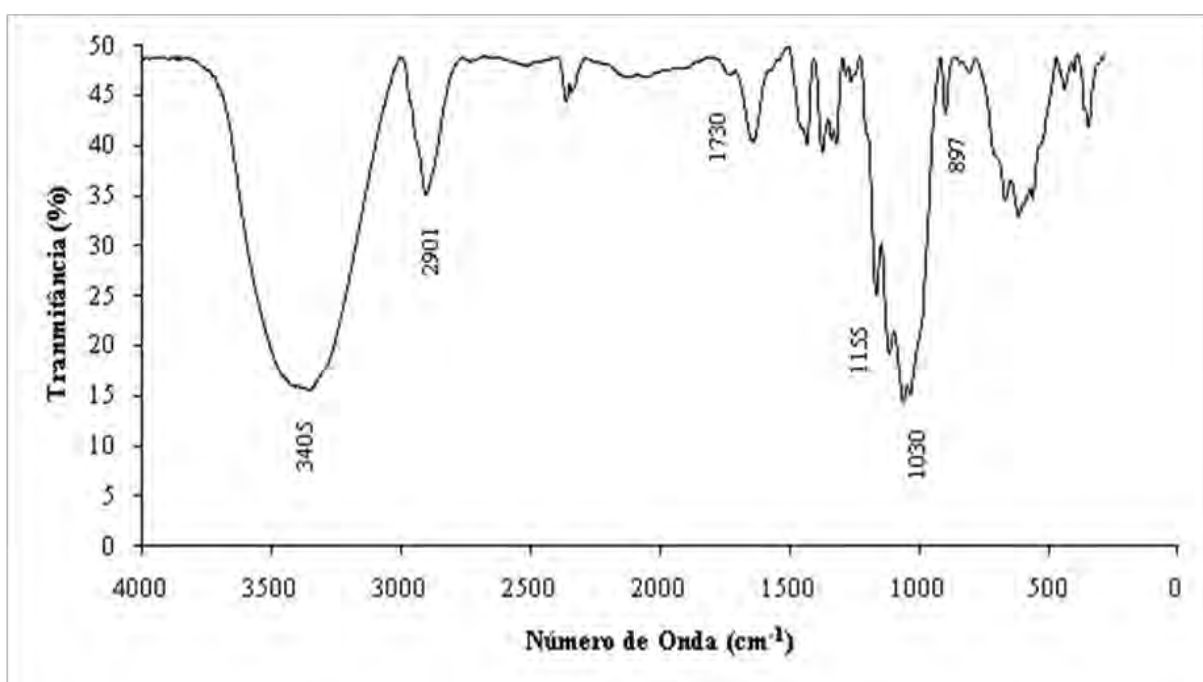


Figura B.6: Espectro FTIR do ensaio H.

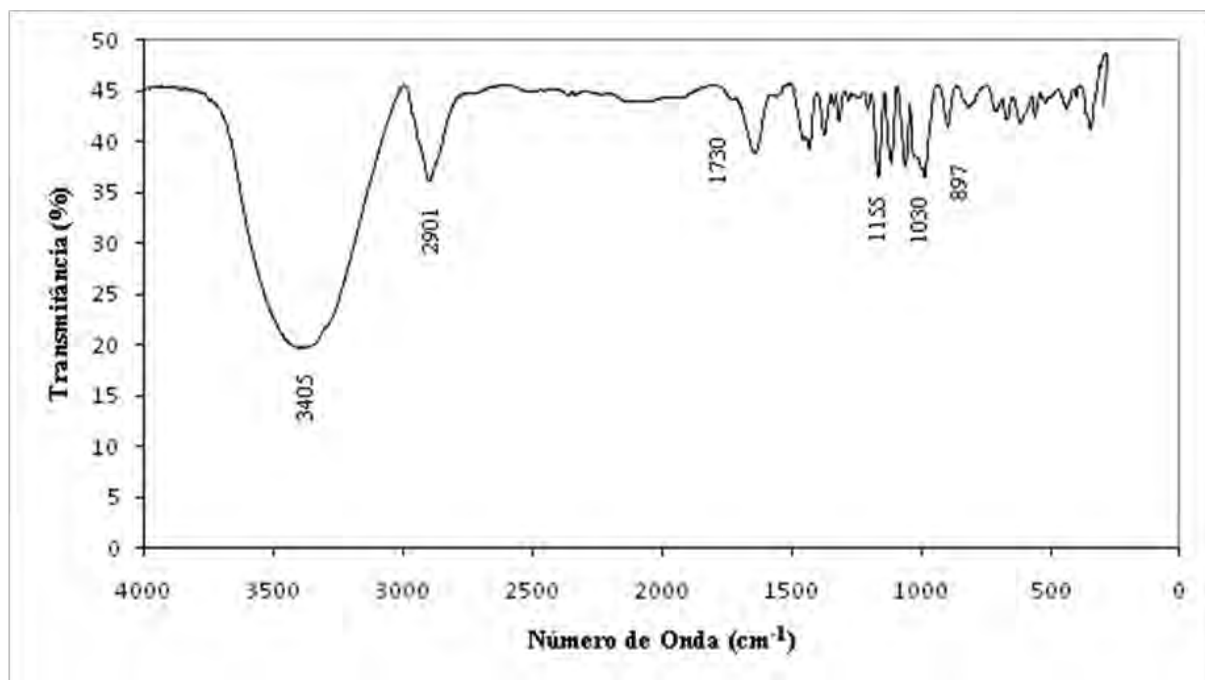


Figura B.7: Espectro FTIR do ensaio I.